

**DER ELEKTRISCHE WIDERSTAND EPITAKTISCH
AUFGEDAMPFTER METALLFILME**

von

Peter Rudolf

aus

Alerholm / Bayern

1976 NR 360



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DER ELEKTRISCHE WIDERSTAND EPITAKTISCH AUFGEDAMPFTER METALLFILME

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Peter Rudolf

aus

Alerheim / Bayern

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. H. Remmert

Erstberichterstatter:

Priv.-Doz. Dr. P. Wißmann

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von November 1972 bis Januar 1976
im Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie Lehrstuhl für
Physikalische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von
Herrn Privatdozent Dr. P. Wißmann
ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. P. Wißmann
danke ich für die Anregung zu dieser
Arbeit, für seine Unterstützung bei
der Durchführung und für seine Be-
mühungen bei der Deutung der Ergebnisse.

Mein Dank gilt auch Herrn
Professor Dr. G. Wedler für seine
Förderung und für sein wohlwollendes
Interesse.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>A. Einleitung</u>	3
<u>B. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung</u>	5
1.1. Versuchsaufbau I	5
1.1.1. Die Ultrahochvakuumapparatur	5
1.1.2. Die Meßzelle A	5
1.1.3. Die Meßzelle B	8
1.1.4. Elektrische Schaltung	10
1.1.5. Das Massenspektrometer	12
1.2. Versuchsaufbau II	14
1.2.1. Die Ultrahochvakuumapparatur	14
1.2.2. Die Meßzelle	14
1.2.3. Das Schichtdickenmeßgerät	17
2. Kontaktierung und Vorbehandlung der Silizium-einkristalle	18
2.1. Ätzen der Kristalle	18
2.2. Kontaktierung	18
2.3. Korrektur des Geometriefaktors	20
3. Versuchsausführung	22
3.1. Erzeugen des Ultrahochvakuums	22
3.2. Reinigen der Siliziumeinkristalle	22
3.3. Aufdampfen der Metallfilme	24
3.4. Widerstandsmessung an reinen Filmen	24
3.5. Widerstands- und Oberflächenpotentialmessung im System Ni/CO	25
4. Bestimmung der Schichtdicke	26
4.1. Chemische Analyse	26
4.2. Schwingquarzmethode	27
5. Eichung des Massenspektrometers	27
<u>C. Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes reiner Metallfilme - Theoretische Modellvorstellungen</u>	32
1. Fuchs-Sondheimer-Theorie	32
2. Schichtenmodell nach Cottley	33
3. Modell nach Brändli und Cotti	35

	Seite
4. Modell nach Soffer und Ziman	37
5. Streuung der Elektronen an den inneren und äußeren Kristallitgrenzflächen	37
5.1. Die Theorie von Mayadas und Shatzkes	37
5.2. Die Streuhypothese	38
6. Berücksichtigung der makroskopischen Rauigkeit	41
6.1. Das Modell nach Namba	41
6.2. Einfache geometrische Modelle	43
<u>D. Meßergebnisse und Diskussion</u>	48
1. Übersicht	48
2. Massenspektrometrische Untersuchungen	48
2.1. Analyse der Restgaszusammensetzung	48
2.2. Aufheizen des Siliziumeinkristalls	50
2.3. Dosierter Einlaß von Luft	52
3. Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes reiner Metallfilme	54
3.1. Kupfer	54
3.2. Silber	68
3.3. Gold	76
3.4. Nickel	84
3.5. Palladium	92
3.6. Diskussion der makroskopischen Rauigkeit	95
3.7. Vergleichende Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit reiner Metalle	101
4. Adsorption von CO auf Ni/Si (111)	106
5. Zusammenfassung	114
6. Literaturverzeichnis	116

A Einleitung

Bei vielen heterogen katalytisch gesteuerten Reaktionen wie z.B. der Olefinhydrierung durch Metallkatalysatoren stellt die Adsorption von Gasen einen wichtigen Primärschritt dar. Die systematische Untersuchung des Adsorptionsvorganges stößt jedoch auf Schwierigkeiten, wenn die Katalysatoroberfläche unbekannte Verunreinigungen enthält, was im allgemeinen bei gebräuchlichen Katalysatoren stets der Fall ist. Das Studium der die Adsorption beherrschenden physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten konzentriert sich daher auf solche Systeme, bei denen die Oberfläche des Adsorbens als frei von Verunreinigungen angesehen werden kann.

Zur Herstellung reiner Oberflächen hat sich die Methode, im Ultrahochvakuum dünne Schichten auf geeignete Träger aufzudampfen, besonders bewährt und weite Anwendung gefunden. Eine eingehende Beschreibung des Adsorptionskomplexes /1/ gelingt nur dann, wenn die Eigenschaften der reinen, unbelegten Metallfilme bekannt sind, die als Adsorbentien Verwendung finden sollen. Zur Untersuchung der reinen Filme dienen insbesondere die elektrischen Eigenschaften, wie Widerstand /2,3/, Widerstandstemperaturkoeffizient /4,5,6/, Thermokraft /7,8,9/, Halleffekt /10,11,12/ und andere elektromagnetische Eigenschaften /13,14,15,16/. Von den genannten Methoden erfreut sich die Widerstandsmessung besonderer Beliebtheit, da sie trotz ihres geringen experimentellen Aufwandes sehr genaue Resultate liefert /17,18/.

Die zahlreichen, in der Literatur ausgeführten Widerstandsmessungen an dünnen Schichten haben im wesentlichen drei verschiedene Zielrichtungen:

- a) Die elektrischen Daten liefern einen direkten Hinweis auf die Rolle des elektronischen Faktors bei der heterogenen Katalyse /1/.
- b) Aus der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes lassen sich Aussagen über die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen gewinnen /19/.
- c) Eine wichtige technische Anwendung ist die Entwicklung integrierter Schaltungen, deren Charakteristika in hohem Maße von den elektrischen Eigenschaften der zur Produktion verwendeten dünnen Schichten abhängen /20,21/.

Doch bereitet die theoretische Deutung des Widerstandsverhaltens der Metallfilme Schwierigkeiten. Die Filme weisen spezifische Widerstände auf, die deutlich höher liegen als die des kompakten

Materials und die mit abnehmender Schichtdicke noch zusätzlich ansteigen. Dieser experimentelle Befund wird in der Literatur bislang ausschließlich mit der Weglängentheorie nach Fuchs und Sondheimer gedeutet /22,23/. Gemäß dieser Theorie erleiden die Leitungselektronen an den äußeren Filmbegrenzungsflächen eine zumindestens teilweise diffuse Streuung und rufen so einen zusätzlichen schichtdickenabhängigen Widerstand hervor, wenn die Filmdicke in der gleichen Größenordnung wie die mittlere freie Weglänge der Elektronen liegt. Bei einer quantitativen Analyse zeigen sich jedoch Abweichungen zwischen der nach der Weglängentheorie berechneten und der gemessenen Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes /24/. Zudem liegen in der Literatur sehr verschiedene Angaben über den charakteristischen Reflexionsparameter p vor, der den spiegelnd an den äußeren Begrenzungsflächen gestreuten Anteil der Elektronen wiedergibt. Die Angaben schwanken zwischen völlig spiegelnder Reflexion der Elektronen ($p=1$) und total diffuser Elektronenstreuung ($p=0$) /25/. Besonders schwierig wird die Interpretation anhand der Weglängentheorie, wenn optische Reflexionsuntersuchungen auf völlig spiegelnde ($p=1$) Streuung hinweisen, während gleichzeitig ausgeführte Widerstandsmessungen diffuse Streuung ($p=0$) ergeben /26,27/.

Diese Diskrepanzen, Strukturuntersuchungen der polykristallinen Filme und Messungen der Widerstandsänderung durch Gasadsorption /28/ legen den Schluß nahe, daß zur Beschreibung der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes die Berücksichtigung der Elektronenstreuung nur an den äußeren Filmgrenzflächen nicht ausreicht, sondern daß auch die schichtdickenabhängige Elektronenstreuung an den inneren Kristallitgrenzflächen (Korngrenzen) mit in Betracht gezogen werden muß /28,29/.

Zur weiteren Klärung des Problems werden in der vorliegenden Arbeit Kupfer-, Silber-, Gold-, Nickel- und Palladiumfilme auf einkristalline Siliziumträger aufgedampft und die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes gemessen. Durch Variation der Herstellungsbedingungen wird den Filmen in definierter Weise eine einkristallähnliche oder korngrenzenreiche polykristalline Struktur aufgezwungen. Im Fall des Nickels werden zusätzliche Adsorptionsversuche mit Kohlenmonoxid durchgeführt.

B. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

1. Versuchsaufbau

Erste Messungen an reinen Kupfer- und Nickelfilmen wurden mit Versuchsaufbau I Messzelle A durchgeführt. Für die Adsorptionsversuche wurde der gleiche Versuchsaufbau und Messzelle B benutzt. Später erfolgten dann die Widerstandsmessungen an reinen Filmen ausschließlich mit Hilfe des Versuchsaufbaues II, der mit einem kontinuierlich registrierendem Schichtdickenmessgerät ausgerüstet war.

1.1. Versuchsaufbau I

1.1.1. Die Ultrahochvakuumapparatur

Das Blockschema der verwendeten UHV-Apparatur zeigt Abb. 1. Sie gleicht im Prinzip bereits früher beschriebenen Apparaturen /30,31/. Mit Hilfe dieser UHV-Apparatur kann ein Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr erreicht werden, der zur Herstellung sauberer Metallfilme notwendig ist. Dazu müssen diejenigen Teile, die auf Abb. 1 innerhalb des gestrichelten Rechtecks liegen, bis etwa 400°C längere Zeit ausgeheizt werden. Die Apparatur ist -außer im Vorpumpenteil- ohne Hahn- und Schliffverbindungen in Ganzglasbauweise hergestellt worden. Die Apparatur setzt sich im Wesentlichen aus zwei Teilen zusammen: dem Pumpenteil mit Vorpumpe, zwei dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpen und zwei Kühlfallen, sowie aus dem Messteil mit dem Ampullenrechen, der Messzelle, der Ionisationsmanometer- und der Massenspektrometerröhre (siehe Abb. 1). Die mit flüssiger Luft eingekühlten Kühlfallen halten die Quecksilberdämpfe aus dem Messteil fern und frieren entstehende gasförmige Verunreinigungen aus.

Zur Messung des Gesamtdrucks unterhalb von 10^{-4} Torr steht das Ionisationsmanometer IM 50 (Fa. Leybold - Heraeus), zur Partialdruckmessung das Massenspektrometer Topatron B (Fa. Leybold - Heraeus) zur Verfügung. Drucke oberhalb 10^{-4} Torr zeigt das McLeod Manometer an.

1.1.2. Die Messzelle A

In Abb. 2 a ist die Messzelle abgebildet. Abb. 2 b zeigt eine vergrößerte Teilansicht des Mittelstückes vom Quetschfuß B her, d.h. von oben gesehen.

Die Messzelle besteht aus einem 50 cm langem Glasrohr ($\varnothing$ 50 mm), an das von der Seite und von oben Glasrohre kleineren Durchmessers als Ansätze angeschmolzen sind. Auf dem Boden des Glasrohres liegt ein

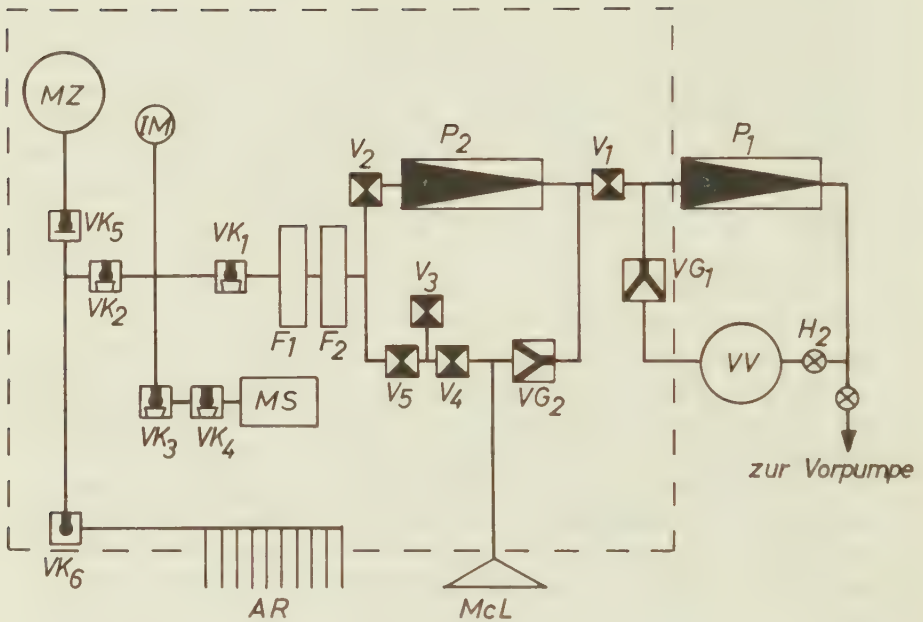


Abb. 1: Blockschema des Ultrahochvakuum pumpstandes (Versuchsaufbau I)

- H_1, H_2 - Hochvakuumhähne
- VV - Vorvakuumkolben
- VG_1, VG_2 - Quecksilberglockenventile
- P_1, P_2 - Quecksilberdiffusionspumpen
- V_1 bis V_5 - Quecksilberstandventile
- VK_1 bis VK_6 - Kugelschliffventile (quecksilberfrei)
- F_1, F_2 - Kühlfallen
- IM - Ionisationsmanometerröhre
- MS - Massenspektrometerröhre
- MZ - Messzelle
- AR - Ampullenrechen
- McL - McLeod Manometer

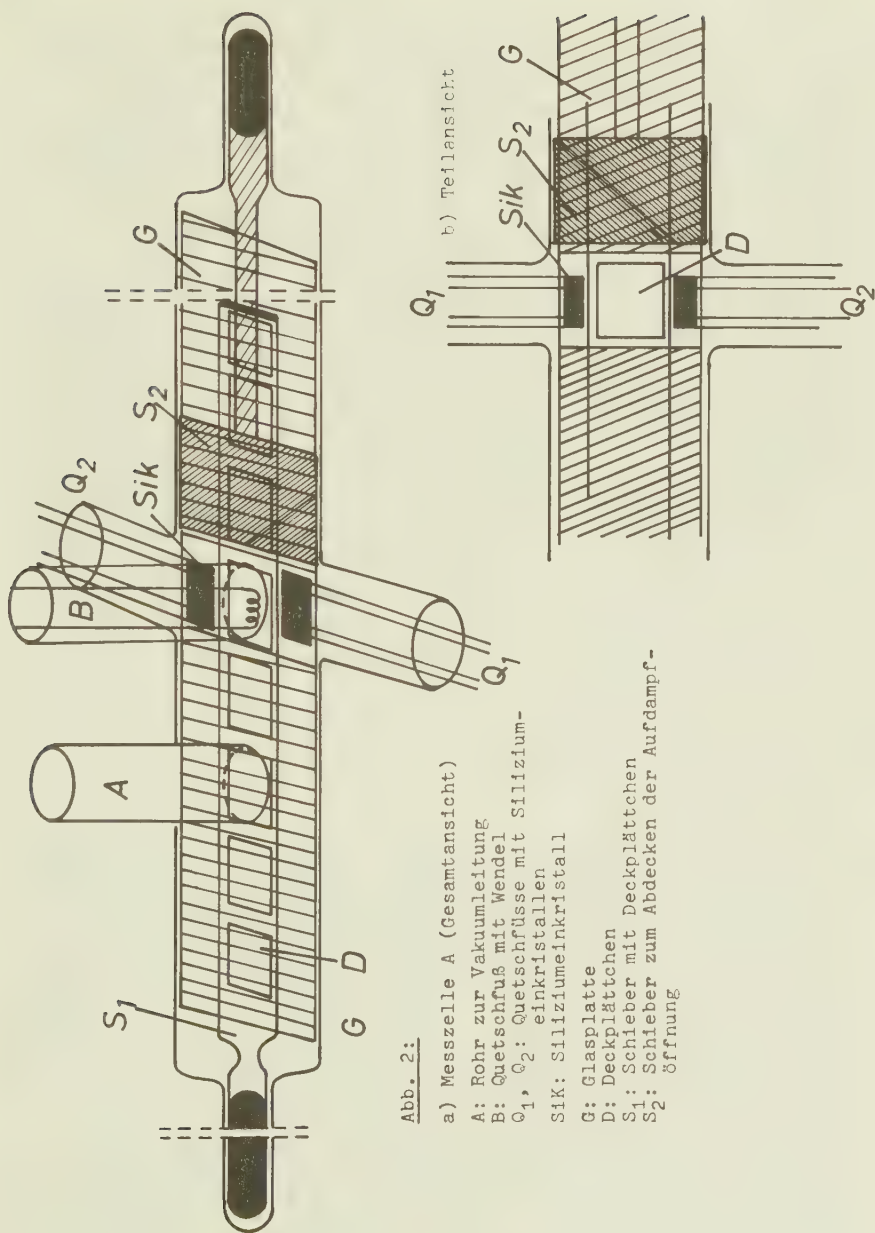


Abb. 2:

a) Messzelle A (Gesamtansicht)

A: Rohr zur Vakuumleitung

B: Quetschfuß mit Wende

Q₁, Q₂: Quetschrüsse mit Silizium-

einkristallen

SiK: Siliziumeinkristall

G: Glasplatte

D: Deckplättchen

S₁: Schieber mit Deckplättchen

S₂: Schieber zum Abdecken der Aufdampf-

öffnung

Schieber S_1 , auf dem in gleichem Abstand acht Deckplättchen (12 x 12 mm) befestigt sind. An einem Ende des Schiebers ist ein eingeglaster Eisenkern angeschmolzen. Eine Glasplatte G ist im Glasrohr in halber Höhe fest verankert. Sie weist in ihrer Mitte (siehe Abb. 2 b) eine rechteckige Aussparung auf. Durch Verschieben eines weiteren Schiebers S_2 , der direkt über der Glasplatte G liegt, läßt sich die rechteckige Aussparung abdecken. Unter der Aussparung befinden sich am Rande zwei Siliziumeinkristalle SiK als Träger für den aufzudampfenden Metallfilm. Zwischen den beiden Siliziumeinkristallen ist jeweils ein Deckplättchen des Schiebers S_1 zu sehen (Abb. 2 b). Die Durchführung der elektrischen Zuleitungen erfolgt an den beiden vierpoligen Quetschfüßen Q_1 und Q_2 sowie an dem zweipoligen Quetschfuß B (Wolframeinschmelzglas mit eingeschmolzenen Wolframstiften). Der Quetschfuß B direkt über der rechteckigen Aussparung trägt die Aufdampfwendel, an den Quetschfüßen Q_1 und Q_2 sind die beiden Siliziumeinkristalle befestigt, wobei die vier Wolframstifte auch als elektrische Zuführungen dienen. Durch die rechteckige Aussparung der Glasplatte G wird, wie bei einer Aufdampfschablone, nur jeweils ein Deckplättchen sowie beide Siliziumträger bedampft. Der Schieber S_2 deckt die Öffnung gegen die Wendel ab, wenn zum Entgasen und Reinigen der Wendel ein Vorfilm abgedampft wird.

Über den angeschmolzenen Ansatz A ist die Messzelle an die Vakuumapparatur angeschlossen.

1.1.3. Die Messzelle B

Für Adsorptionsmessungen im System Ni/CO wird die in Abb. 3 dargestellte Messzelle verwendet. Sie besteht aus einem 1-Literkolben aus Duranglas 50, an den vier Ansätze mit den Quetschfüßen Q_1 bis Q_4 angeschmolzen sind. Der vierpolige Quetschfuß Q_2 trägt an zwei Wolframstiften die Aufdampfwendel aus Nickel NiW, an den beiden anderen ist ein dünner ($\varnothing$ 0,1 mm) Wolframdraht Wo als Glühkathode für die raumladungsbegrenzte Diode angepunktet. Der Quetschfuß Q_3 trägt den Siliziumeinkristall, während durch die Quetschfüße Q_1 und Q_4 die elektrischen Zuleitungen zu den Platinringfolien PtF führen.

Die Verbindung zur Ultrahochvakuumapparatur wird über den Ansatz C hergestellt. Die Löcher in der Gasbrause GS sind so dimensioniert, daß sowohl ein Evakuieren der Messzelle ohne Schwierigkeiten ermöglicht wird als auch eine gleichmäßige Verteilung des eingelassenen Kohlenmonoxides auf den Nickelfilm gewährleistet ist.

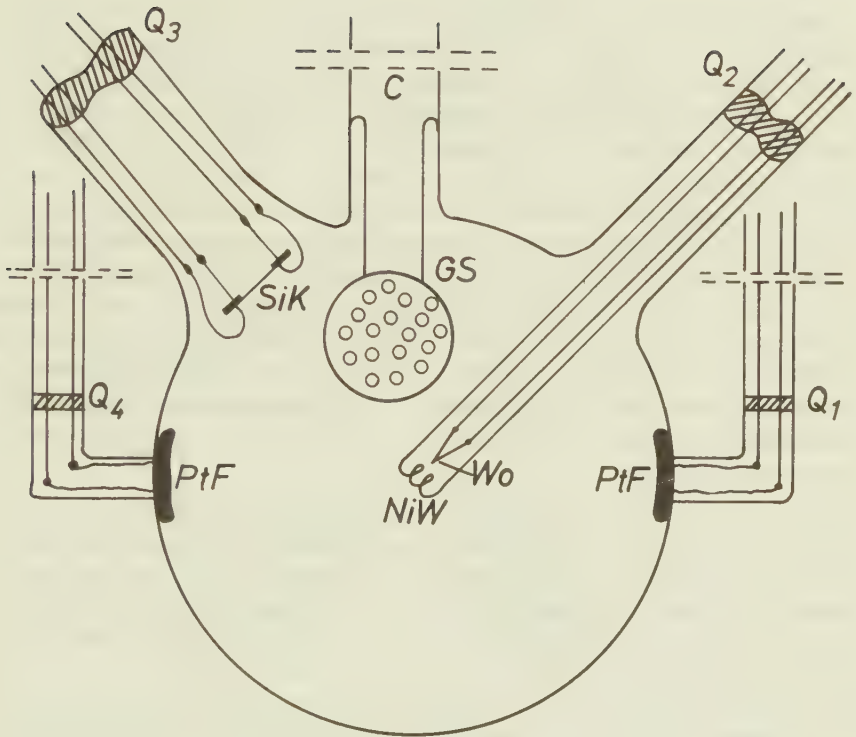


Abb. 3: Messzelle B

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Q ₁ bis Q ₄ | - Quetschfüße mit Wolframstiften |
| PtF | - Platinringfolie |
| SiK | - Siliziumeinkristall |
| GS | - Gasbrause |
| NiW | - Nickelwendel |
| Wo | - dünner Wolframdraht (Kathode) |
| C | - Ansatzstutzen zum Pumpstand |

1.1.4. Elektrische Schaltung

In Abb. 4 a ist die elektrische Schaltung an Hand der Messzelle B skizziert. Der Widerstand des aufgedampften Metallfilms wird nach einem Kompensationsverfahren gemessen. Dadurch wird eine Verfälschung der Ergebnisse durch unbekannte Zuleitungs- und Übergangswiderstände vermieden. Nicht ausgeschaltet werden diejenigen Übergangswiderstände, die am Kontakt Molybdänschicht bzw. Platinringfolie und Metallfilm auftreten können. Für die Kompensationsschaltung (vergrößerte Teilansicht der Stromzuführungen des Siliziumeinkristalles in Abb. 4 b) dient als Stromquelle ein Stromgeber (Fa. Burster), der über die beiden äußeren Zuleitungen I mit dem Siliziumeinkristall bzw. den beiden Platinringfolien verbunden ist. Über die beiden anderen Zuleitungen V wird die über dem aufgedampften Metallfilm abfallende Spannung kompensiert. Als Nullinstrument dient ein Spiegelgalvanometer. Durch Umpolen lassen sich auftretende Thermospannungen eliminieren.

Die Halterungen des Siliziumeinkristalles sind aus 0,1 mm starkem Molybdänblech gefertigt. Die Aufdrückkontakte AK bestehen aus Platindraht, der am Ende zu kleinen Kugeln geschmolzen wird, und drücken federnd auf die dicke Molybdän- bzw. Goldkontaktschicht (MoK bzw. AuK). Die Kontaktschicht wurde zuvor über eine Schablone gesondert aufgedampft.

Die Messanordnung für die raumladungsbegrenzte Diode ist Abb. 4 a zu entnehmen /32,33/. Die Schaltung entspricht der von Tompkins angegebenen /33/. Der aufgedampfte Metallfilm fungiert als Anode. Der Diodenstrom wird mit einem Elektrometer der Fa. Keithley gemessen (Piccoammeter 414 A). Die Änderung der Diodenspannung erfolgt kontinuierlich mit dem Konstanter K_1 . Mit dem Konstanter K_2 kann zusätzlich eine variable Gegenspannung am Gitter G angelegt werden, um ein Auftreffen der Elektronen auf den Molybdänhalterungen und der Molybdänkontaktschicht zu verhindern (siehe Abb. 4 b). Das Gitter G, ein einfacher gebogener Platindraht, verläuft in einigen mm Höhe quer über der Molybdänkontaktschicht und -halterung.

Konstanter K_3 regelt den Heizstrom der Glühkathode.

Der in Abb. 4 a eingerahmt gezeichnete Umschaltkasten S hat folgende Funktion: Der Widerstand und die Kennlinien der Diode beider Nickelfilme - auf Glas und auf Silizium - können nacheinander durch Umschalten gemessen werden. Wird der Diodenstrom mit dem Nickelfilm auf Silizium als Anode verfolgt, liegt gleichzeitig der Film auf

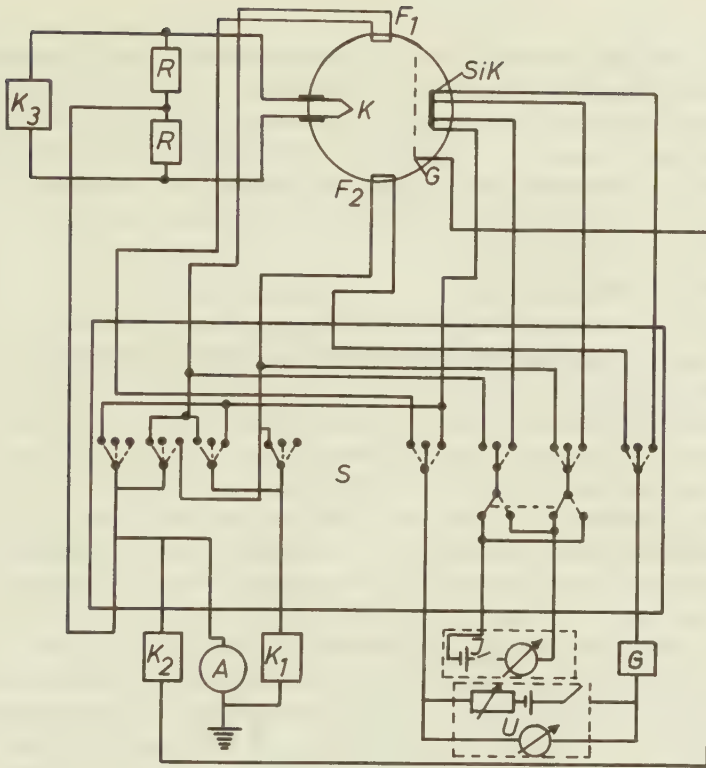


Abb. 4 a: Elektrisches Schaltbild mit Messzelle (schematisch)

K_1 bis K_3 : Strom- bzw. Spannungskonstanter R: fester Widerstand
 A: Amperemeter K: Glühkathode F_1, F_2 : Platinringfolien
 G: Gitter SiK: Siliziumeinkristall
 S: Umschaltkasten

Abb. 4 b: Teilansicht der Kontaktierung des Siliziumeinkristalls

Mo: Molybdänblech

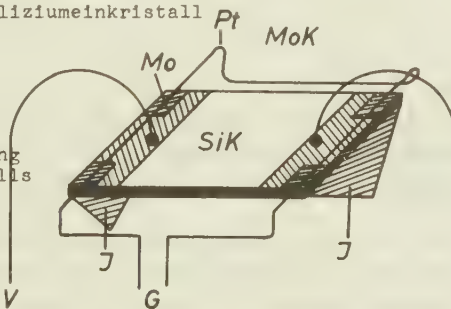
MoK: Molybdänkontaktschicht

Zuführungen für: V

I: Stromgeber

G: Gitterspannung

V: Spannungsabfall zum Kompensator



Glas über eine Platinringfolie auf Kathodenpotential und vice versa. Dies ist unbedingt erforderlich, anderenfalls ist eine Messung des Diodenstroms vor allem dann unmöglich, wenn der Siliziumkristall als Anode fungiert. Ebenso muß -in Abb. 4a nicht eingezeichnet- die Aufdampfwendel auf Kathodenpotential gelegt werden, da sie andernfalls den Diodenstrom beeinflusst, der maximal nur 3 μ A beträgt.

1.1.5. Das Massenspektrometer

Zur Partialdruckmessung dient das Massenspektrometer Topatron B der Fa. Leybold - Heraeus. In Abb. 5 ist das Blockschaltbild sowie der Potentialverlauf der Messröhre wiedergegeben.

Die Messröhre aus Jenaer Glas 8243, deren Abmessungen etwa denen der üblichen Ionisationsmanometerröhren entsprechen, kann direkt an den UHV-Pumpstand angeschmolzen werden.

Das Massenspektrometer arbeitet nach dem Prinzip des Linearbeschleunigers und benötigt daher keinen Magneten. Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden in das aus äquidistanten Gittern G_2 bis G_{14} bestehende Trennsystem eingeschossen, durch eine Hochfrequenzspannung beschleunigt und fliegen gegen ein variables Bremspotential. Nur die Ionen, deren Einschußenergie zusammen mit der Hochfrequenz eine bestimmte Resonanzbedingung erfüllen, können aus dem Hochfrequenzfeld ausreichende Energie aufnehmen und das Bremsfeld überwinden. Die Selektion der einzelnen Massen erfolgt durch Variation der Frequenz (3,5 bis 30 MHz). Die Resonanzbedingung lautet:

$$f = K_1 \cdot \sqrt{\frac{U \cdot e}{m}}$$

mit m : Masse der Ionen

f : Oszillatorfrequenz für maximale Beschleunigung der Ionen

$U \cdot e$: Einschußenergie der Ionen in eV

K_1 : Apparative Konstante

Ein geringer Teil der Ionen gelangt auf das Gitter G_1 . Der dort erzeugte Ionenstrom ist daher ein Maß für den Totaldruck, der jedoch vom Gerät nur im Bereich 10^{-3} bis 10^{-8} Torr angezeigt wird.

Der Partialionenstrom wird von einem empfindlichen Vorverstärker gemessen, der direkt auf die Messröhre gesteckt wird. Bei kleinen Strömen (10^{-14} bis 10^{-15} A), was etwa 10^{-9} bis 10^{-10} Torr entspricht,

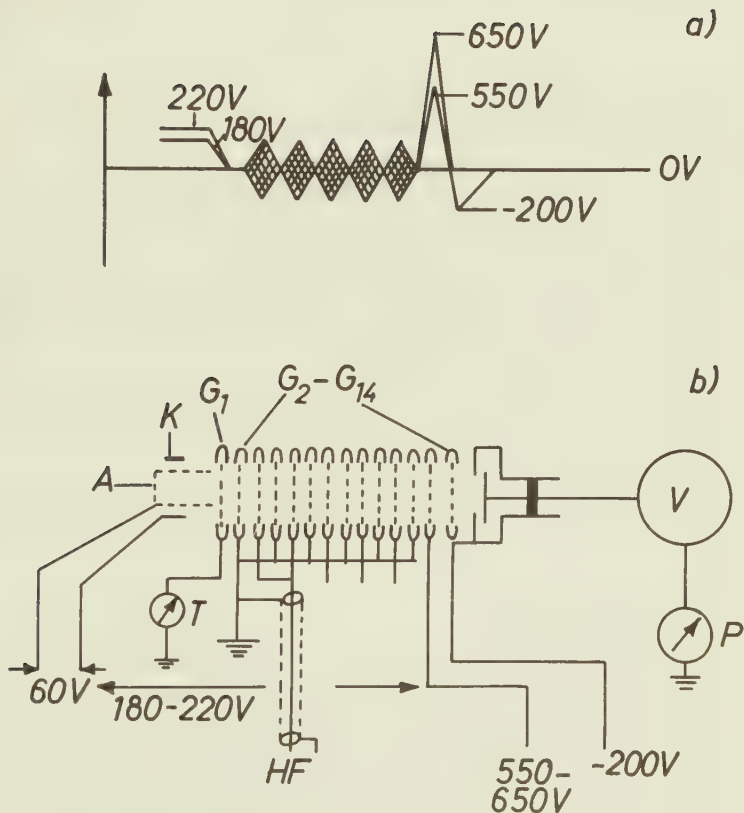


Abb. 5: Blockschaltbild der Massenspektrometerröhre

a) Potentialverlauf in der Messröhre

b) Messröhrenaufbau

K: Kathode

A: Anode

V: Vorverstärker

P: Partialionenstrom

T: Totaldruckmesser

G: Gitter

HF: Hochfrequenzgenerator 120 V, 3,5 bis 30 MHz

hat der Verstärker eine recht hohe Zeitkonstante (1 sec). Damit die Peaks auch bei niederen Drucken voll ausgesteuert werden, muß eine sehr langsame Massendurchlaufgeschwindigkeit eingestellt werden. Die Spektren werden deshalb nicht über einen Oszillographen, sondern von einem Schreiber aufgezeichnet.

1.2. Versuchsaufbau II

1.2.1. Die Ultrahochvakuumapparatur

Bei diesem Versuchsaufbau handelt es sich im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Aufbau I um einen kommerziellen Pumpstand in Metallbauweise. Den schematischen Aufbau zeigt Abb. 6.

Der Vorvakuumteil setzt sich zusammen aus den beiden Adsorptionspumpen AD_1 und AD_2 , den zwei Eckventilen VT_1 und VT_2 , dem Belüftungsventil V und dem Vorvakuummanometer M . Das Eckventil VM_2 trennt den Vorvakuum- vom Ultrahochvakuumteil.

An einem Kreuzstück sind im UHV-Teil die Messzelle, die IM-Röhre, die Sonde des Schichtdickenmessgerätes und über das Eckventil VM_1 die Ionengetterpumpe angeschlossen.

Sämtliche Flansche werden durch eingelegte Kupferringe abgedichtet. Der UHV-Teil ist bis 300°C ausheizbar. Das Endvakuum beträgt 2 bis $3 \cdot 10^{-10}$ Torr.

1.2.2. Die Messzelle

Abb. 7 zeigt die Messzelle, die über einen Metall-Glasübergang an das Kreuzstück des UHV-Pumpstandes angeflanscht ist. Sie besteht aus einem 25 cm langen Glasrohr, an das zwei verschiedene Ansatzstutzen mit den Quetschfüßen Q_1 und Q_2 angeschmolzen sind. Der vierpolige Quetschfuß Q_1 trägt die Zuführungen zum Siliziumeinkristall. An den zweipoligen Quetschfuß Q_2 wird die Aufdampfwendel angepunktet. Sie besteht aus einem Wolframdraht ($\varnothing = 0,3$ mm) mit einem Reiter aus spektralreinem Gold, Silber, Kupfer oder Palladium. Nickel wird direkt als 0,7 mm starker Draht an die Enden der beiden Wolframsteher gepunktet.

Direkt neben dem Siliziumeinkristall befindet sich der Messkopf des Schichtdickenmessgerätes. Beide werden beim Abdampfen eines Vorfilms zur Reinigung der Wendel von einem Schieber abgedeckt.

Die elektrische Messanordnung zur Messung des Widerstandes entspricht weitgehend der Anordnung, die in Kapitel 1.1.4. bereits beschrieben

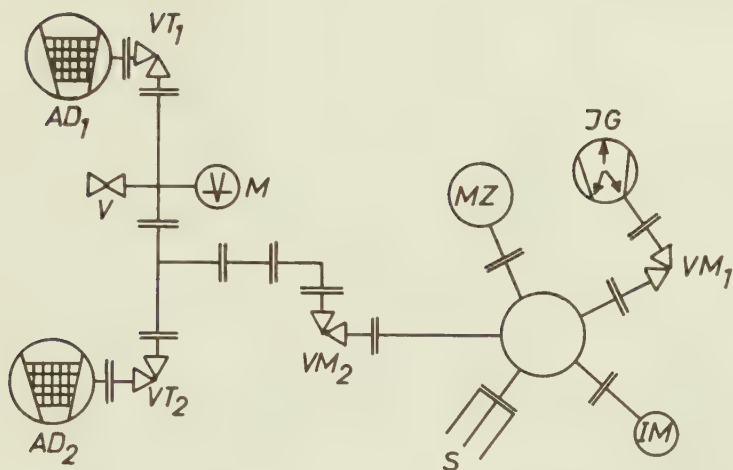


Abb. 6: Blockschema des Ultrahochvakuumpumpstandes (Versuchsaufbau II)

- IG : Ionengetterpumpe
 AD_1 , AD_2 : Adsorptionspumpen
 MZ: Messzelle
 IM: Ionisationsmanometerröhre
 VM_1 , VM_2 : Eckventile (kupfergedichtet)
 VT_1 , VT_2 : Eckventile (vitongedichtet)
 V: Belüftungsventil
 M: Vorvakuummanometer
 S: Flansch mit Zuführungen für Sonde des Schichtdickenmessgerätes

worden ist. Die einzelnen Zuführungen sind zusammen mit einem kontaktierten Siliziumeinkristall nochmals in Abb. 8 c skizziert.

1.2.3. Das Schichtdickenmessgerät

Der Messkopf des Schichtdickenmessgerätes wird von drei dünnen biegsamen Metallrohren gehalten (Abb. 8 a und 8 b). Durch die beiden äußeren Rohre RW fließt das Kühlwasser für das Überträgergehäuse ÜG. Das mittlere Rohr RK enthält das Koaxialkabel, das die Verbindung vom Schwingquarz im Messkopf zum Oszillator und zum Monitor herstellt. Die Metallrohre werden durch den gegenüberliegenden Flansch des Kreuzstücks (Abb. 7) aus dem Vakuumteil herausgeführt.

Der verwendeten Anordnung liegt folgendes Messprinzip zu Grunde /34,35,36/: Registriert wird nicht die Frequenz, sondern die Schwingungsperiode τ . Die Eigenschwingungsperiode des unbedampften Quarzkristalls wird am Monitor als Schichtdicke null eingestellt. Dampft man ein Metall auf den Quarzkristall, ändert sich die Schwingungsperiode linear mit der aufgedampften Masse m nach:

$$\Delta\tau = -c_{\tau} \frac{m}{A}$$

c_{τ} : temperaturabhängige
Konstante des Schwing-
quarzes

A : Fläche des Quarzes

Setzt man die Dichte des kompakten Materials und die Schichtdicke d ein, so ergibt sich:

$$\Delta\tau = -c_{\tau} \rho \cdot d$$

also ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und der Änderung der Schwingungsperiode.

2. Kontaktierung und Vorbehandlung der Siliziumeinkristalle

2.1. Ätzen der Kristalle

Als Träger für die aufzudampfenden Metallfilme dienen Reinstsiliziumeinkristalle mit einer (111) Schnittflächenorientierung. Die schwache Bordotierung bewirkt einen Widerstand von 30 - 80 k Ω , der mit der Temperatur stark abnimmt. Es werden Kristalle mit zwei verschiedenen Abmessungen verwendet: 10 x 5 x 1 mm und 20 x 10 x 1 mm. Die großen Kristalle gelangen bei den Adsorptionsversuchen und einigen wenigen Messungen an reinen Filmen zum Einsatz, während die kleinen Kristalle für den Großteil der Versuche an reinen Filmen verwendet werden. Um die anoxidierte rauhe Oberfläche der Kristalle abzutragen, werden sie nach einem üblichen Verfahren /37/ mit einem Gemisch aus Essigsäure (98%), Flußsäure (40%) und Salpetersäure (65%) einige Minuten behandelt und hernach mit destilliertem Wasser und Aceton gespült.

2.2. Kontaktierung

Für die Kompensationsschaltung nach Abb. 8 c muß an beiden Enden des Siliziumeinkristalls eine Kontaktschicht aufgedampft werden. Da der Siliziumeinkristall zur Reinigung seiner Oberfläche bis etwa 1000 °C geglüht wird, soll das Kontaktmaterial im wesentlichen folgende Eigenschaften haben:

- a) gute elektrische Leitfähigkeit
- b) Schmelzpunkt höher als 1500°C
- c) möglichst geringe Diffusion in das Silizium, keine chemische Reaktion mit dem Silizium
- d) gute Haftfähigkeit auf dem Siliziumträger
- e) ausreichende mechanische Festigkeit, jedoch elastisch genug, um sich der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung des Siliziums anpassen zu können
- f) ohne Schwierigkeiten und in ausreichender Schichtdicke aufzudampfen
- g) gegen Luft beständig

Folgende Kontaktmaterialien sind auf ihre Verwendbarkeit getestet worden: Molybdän, Chrom, Platin, Gold, Nickel und die dreischichtige Kombination Mo/Cr/Pt.

Keines der Metalle erwies sich als optimal. Die meisten der genannten Forderungen erfüllt Molybdän. Es ist gut elektrisch leitend, reagiert auch bei 1200 °C nicht mit dem Silizium, hat die geringste

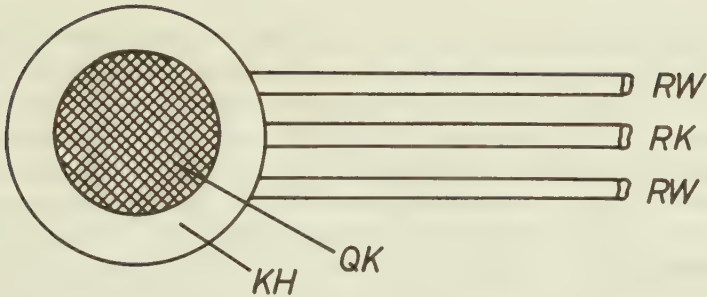


Abb. 8 a: Messkopf des Schichtdickenmessgerätes (Aufsicht)

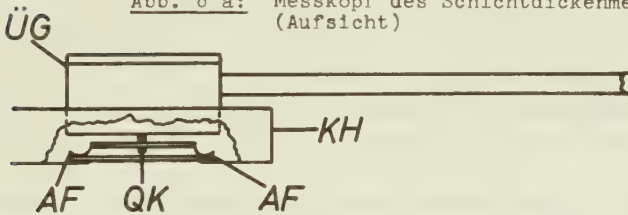


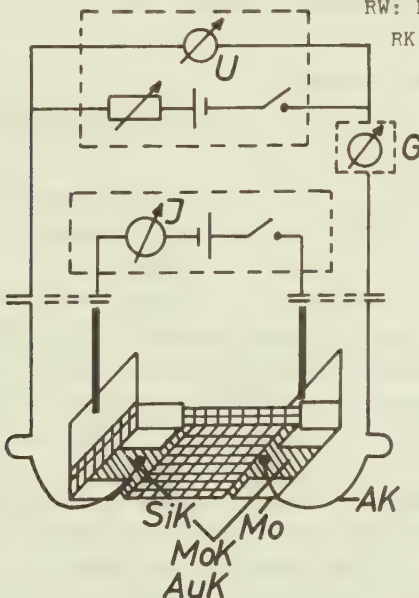
Abb. 8 b: Messkopf des Schichtdickenmessgerätes (Seitenansicht)

ÜG: Überträgergehäuse KH: Kristallhalter AF: Aufdrückfeder

RW: Rohr für Wasserkühlung

RK: Rohr für Koaxialkabel

QK: Quarzkristall



U: Kompensator

I: Stromgeber

G: Galvanometer

SiK: Siliziumeinkristall

Mo: Backen aus Molybdänblech

MoK:Mo- bzw. Au-Kontaktschicht

AK: Aufdrückkontakte

Abb. 8 c: Elektrische Messanordnung mit kontaktiertem Siliziumeinkristall

Diffusionsgeschwindigkeit der genannten Metalle in das Silizium, haftet sehr gut auf der Oberfläche des Siliziumträgers, besitzt sehr gute mechanische Festigkeit und ist an der Luft beständig. Sein Schmelzpunkt liegt über 2500 °C, d.h. es kann nur direkt vom Molybdändraht sublimiert werden /38/. Durch zweimaliges Aufdampfen in einem speziellen Aufdampfkolben mit fünf Molybdänwendeln kann eine ausreichende Schichtdicke des Kontaktmaterials erzielt werden. Da Molybdän recht spröde ist, reißt es bei sehr hohen Ausheiztemperaturen (über 900 °C) des Siliziumträgers am Rand teilweise auf, wodurch der Übergang Kontaktschicht / Metallfilm nicht auf der vollen Breite erhalten bleibt. Je höher die Ausheiztemperatur, desto merklicher ist dieser Effekt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen /39/ verdeutlichen, daß die unregelmäßig verteilten Risse etwa 1 - 2 µm tief und bis 37 µm breit sind.

Für Messungen an nicht ausgeheizten Trägern wird Gold als Kontaktschicht verwendet, das einen optimalen Übergang von der Kontaktschicht auf den Metallfilm ermöglicht. Für auszuheizende Träger kann Gold nicht verwendet werden, denn es bildet bereits bei 370 °C mit Silizium ein Eutektikum (31% Si) /40/.

2.3. Korrektur des Geometriefaktors

Die Risse an der Grenze Kontaktschicht / Metallfilm vermindern die Breite b , die gemäß

$$\rho = R \cdot d \cdot \frac{b}{l} \quad \text{mit} \quad \frac{b}{l} = F$$

ρ : spezifischer Widerstand

F : Geometriefaktor

l : Länge

b : Breite des Films

den gemessenen Widerstand über den Geometriefaktor mitbestimmt. Der aus den äußeren Abmessungen des Siliziumeinkristalls berechnete Geometriefaktor ist daher nicht korrekt und verursacht zu hohe Widerstandswerte. Eine nachträgliche Korrektur ist auf zwei verschiedene Arten möglich:

- a) Nach Abschluß der Messung wird die ursprüngliche Kontaktschicht ein wenig über die Grenze zum Metallfilm hinaus mit Leitsilber bestrichen (Leitsilber ist eine feindisperse Lösung von Silber in einem leichtflüchtigen organischen Lösungsmittel). Nach dem Trocknen der Silberschicht wird der Widerstand nochmals mit der Kompensationsmethode gemessen.

- b) Die beiden Aufdrückkontakte KH, die ursprünglich auf die Kontaktschicht aufdrücken, werden weiter nach innen in verschiedenen Positionen auf den Metallfilm aufgesetzt und ihre Entfernung voneinander sorgfältig ausgemessen.

Beide Methoden liefern im Rahmen der Fehlerschwankungen übereinstimmende Korrekturen.

Es verursacht keine zusätzliche Verfälschung der Ergebnisse, wenn die Korrekturmessungen an der Luft erfolgen, da es sich nur um Relativmessungen handelt.

Außerdem ist die Korrektur nur bei den sehr hoch ausgeheizten Trägern notwendig und beträgt dort im Schnitt 20 %. Zur Diskussion der Messergebnisse finden stets nur - wenn nicht anders ausdrücklich vermerkt - die korrigierten Werte des spezifischen Widerstandes Verwendung.

3. Versuchsausführung:

3.1. Erzeugen des Ultrahochvakuums

Mit der Ultrahochvakuumapparatur aus dem Versuchsaufbau I (Glasapparatur) wird das Vakuum in der für diese Pumpstände üblichen und daher schon oft beschriebenen Weise erreicht /118/. Von entscheidender Bedeutung für die Güte des Endvakuums ist eine sorgfältige Reinigung der Nickelwendel und ein langes Entgasen der Kathode der Massenfilterröhre MS (Abb. 1). Zur gründlichen Reinigung der Nickelwendel wird zuvor in einem gesonderten Kolben im UHV ein Vorfilm abgedampft.

Am Metallpumpstand (Versuchsaufbau II) wird zunächst mit den eingekühlten Adsorptionspumpen ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr hergestellt, das zum Starten der Ionengetterpumpe Voraussetzung ist. Nach kurzer Zeit wird durch die saugstarke Getterpumpe (20 l/sec) ein Druck unter 10^{-6} Torr erreicht und der UHV-Teil der Apparatur kann bei 250 °C ausgeheizt werden. Danach werden sämtliche Metallteile der IM-Röhre durch Elektronenbombardment gegläht und die Aufdampfwendel durch Abdampfen eines Vorfilms gereinigt, was in der Messzelle selbst möglich ist.

Nach Abkühlen stellt sich bereits nach achtstündigem Ausheizen ein Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ Torr ein. Heizt man den Metallpumpstand mehrfach aus, so läßt sich wie mit dem Glaspumpstand bei abgesperrter Pumpe ein stationärer Druck unter 10^{-9} Torr über mehrere Stunden halten. Das nötige Ultrahochvakuum läßt sich somit mit dem Metallpumpstand wesentlich schneller und problemloser erreichen.

3.2. Reinigen der Siliziumeinkristalle

Um epitaktische Metallfilme zu erhalten, muß die Oberfläche der Siliziumeinkristalle frei von störenden Verunreinigungen und insbesondere frei von Sauerstoff sein. Dazu wird der Kristall bei 10^{-9} Torr durch direkte Stromheizung bei Temperaturen oberhalb 900 °C gegläht. Abb. 9 zeigt die Eichkurve für die Abhängigkeit der Glühtemperatur von der Stärke des Heizstroms. Bei Verwendung des Pt/Pt-Rh Thermoelements liegt die Eichkurve (Kurve a in Abb. 9) bei höheren Temperaturen zu niedrig. Dies ist auf Diffusion bzw. Reaktion des Platins mit Silizium zurückzuführen. Deshalb empfiehlt es sich, die höheren Temperaturen mit Hilfe eines Pyrometers zu bestimmen. Abb. 9 enthält zwei typische Beispiele für solche Eich-

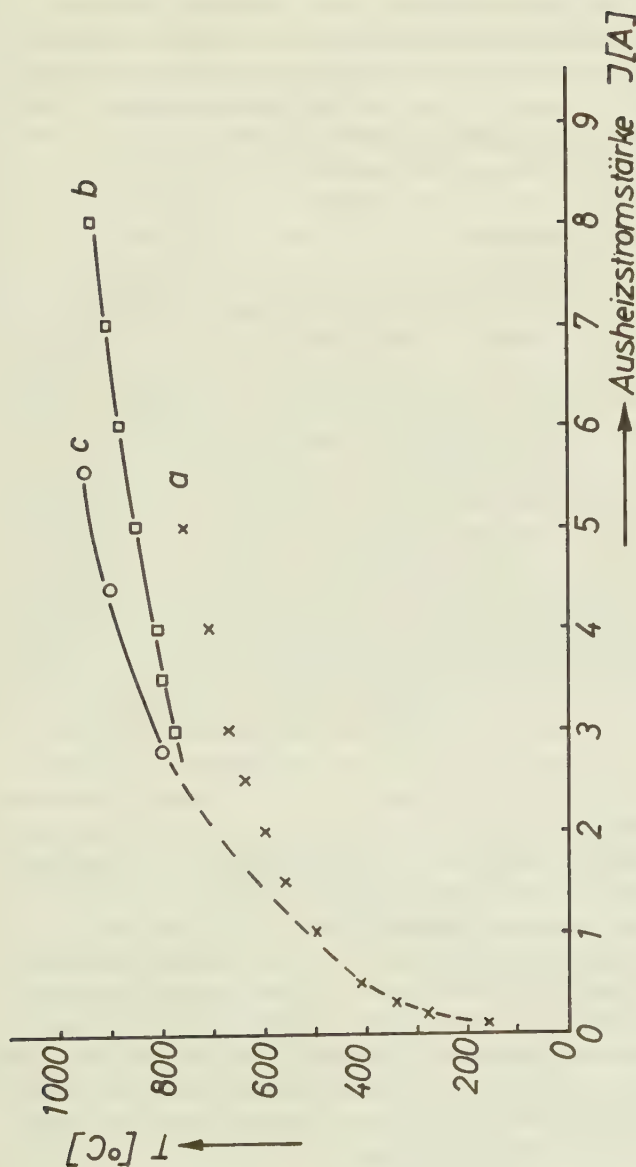


Abb. 9: Abhängigkeit der Temperatur des Siliziumeinkristalls von der Stärke des Ausheizstroms
 x: Messpunkte mit Thermoelement am Kristall mit Abmessungen 5 mm x 10 mm x 1 mm aufgenommen
 o: Messpunkte mit Pyrometer, aufgenommen am gleichen Kristall
 □: Messpunkte mit Pyrometer am Kristall 10 mm x 20 mm x 1 mm aufgenommen.

kurven, auf Grund der herstellungsbedingten, unterschiedlichen Dotierung der Siliziumträger und der unterschiedlichen Geometrie von Probe und Probenhalterung noch merklich von Kristall zu Kristall variieren können. In jedem Fall aber müssen, um Temperaturen über 900°C zu erhalten, die kleinen Kristalle mit mindestens 5 A, die großen mit mindestens 8 A ausgeheizt werden.

3.3. Aufdampfen der Metallfilme

Für die Adsorptionsmessungen von CO auf Ni/Si (111) werden die Nickelfilme bei etwa 60°C mit einer Geschwindigkeit von $5 \text{ \AA}/\text{min}$ aufgedampft. Durch die erhöhte Aufdampftemperatur steigt der Druck beim Aufdampfen auf etwa $1 \cdot 10^{-9}$ Torr an. Nach Beendigung des Aufdampfens wird der Film auf Raumtemperatur (298 K) abgekühlt. Da die Aufdampftemperatur höher liegt als die Messtemperatur, wird eine nachträgliche Temperung des Nickelfilms weitgehend ausgeschlossen. Bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands der reinen Filme ist es wünschenswert, bis zu großen Schichtdicken (ca. $2000 \text{ \AA}$) aufzudampfen, um einen möglichst großen Bereich der Schichtdickenabhängigkeit zu erfassen. Nur unter dieser Bedingung läßt sich ein Vergleich mit theoretischen Kurven eindeutig durchführen. Andererseits darf der Abstand der Aufdampfwendel von 5 cm im Fall der kleinen Kristalle und 6,5 cm im Fall der großen Kristalle nicht unterschritten werden, um die Inhomogenität der Schichtdicke stets kleiner als 10 % zu halten. Deshalb wird bei der Mehrzahl der Messungen von zwei nebeneinander angeordneten Wendeln gleichzeitig abgedampft.

Die Herstellung der dicken Nickelfilme (über $1000 \text{ \AA}$) bereitet besondere Schwierigkeiten, da Nickel direkt vom Draht sublimiert werden muß. Bei der Verwendung dünner Drähte ($\varnothing 0,5 \text{ mm}$) ist allgemein nur eine Schichtdicke von etwa 400 - 600 $\text{\AA}$ erreicht worden. Bei Verwendung zweier Nickelwendeln aus 0,7 mm starkem Draht werden zwar Schichtdicken über $1000 \text{ \AA}$ erreicht, jedoch läßt sich eine beträchtliche Wärmeentwicklung nicht vermeiden. Die Aufdampftemperatur unmittelbar am Siliziumträger erhöht sich dadurch sicher um 20 bis 30 Grad. Alle Versuche, Nickel von einem Wolfram- oder Platindraht abzudampfen, führen zu unbefriedigenden Resultaten.

3.4. Widerstandsmessung an reinen Filmen

Vor dem Aufdampfen wird der Eigenwiderstand des kontaktierten

Siliziumträgers bestimmt. Dazu wird ein möglichst kleiner Strom (10 μ A) durch den Kristall geschickt. Der Spannungsabfall am Kristall zwischen den Kontaktschichten wird gemäß Abb. 8 c durch eine Gegenspannung kompensiert.

Nun wird der Heizstrom der Wendel so einreguliert, daß das betreffende Metall sehr langsam abdampft. Dann wird der Schieber zwischen Wendel und Kristall herausgezogen und die Messung kann beginnen. Anfangs beträgt die Aufdampfgeschwindigkeit nur etwa 0,5 $\text{\AA}/\text{min}$, um die Widerstandsänderungen im Bereich 0 bis 5 $\text{\AA}$ möglichst genau zu erfassen. Hernach wird die Aufdampfgeschwindigkeit bis zu 15 $\text{\AA}/\text{min}$ gesteigert.

Messtemperatur ist stets Raumtemperatur (300 K)! Die exakte Temperatur des Siliziumträgers kann durch Strahlungswärme der Wendeln etwas erhöht werden. Dieser Effekt ist bei Nickel am größten, bei Kupfer, Gold und Silber dagegen recht klein.

Während der Messung werden kontinuierlich Schichtdicke, Widerstand, Aufdampfzeit und Druck registriert.

Um zu prüfen, ob sich der Widerstand durch Nachtemperung merklich ändert, wird das Aufdampfen bei verschiedenen Schichtdicken für einige Filme unterbrochen und die Widerstandsänderung mit der Zeit verfolgt. Ebenso wird nach Beendigung des Aufdampfens verfahren. Zusätzlich wird an einigen Metallfilmen die Widerstandsänderung bei schrittweisem Einlaß von Luft verfolgt.

3.5. Widerstands- und Oberflächenpotentialmessung im System Ni/CO

Nach Aufdampfen bei 60 $^{\circ}\text{C}$ und Abkühlen wird zunächst der Widerstand des unbelegten Nickelfilms sowohl auf dem Siliziumeinkristall als auch auf Glas bestimmt. Die Änderung des Oberflächenpotentials wird aus der Verschiebung der Diodenkennlinien abgelesen. Dazu wird die Kennlinie mit Ausnahme des Anlaufstrombereiches bei mehreren Abschirmgitterspannungen aufgenommen. Die hierfür erforderlichen Diodenspannungen liegen im Fall des Ni/Si wesentlich höher (ca. 200 V) als im System Ni/Glas (ca. 10 V), was sich aus der unterschiedlichen Größe der Probenoberflächen erklären läßt.

Die Zugabe des Kohlenmonoxides erfolgt über den Ampullenrechen AR (Abb. 1), wobei die Ampullen jeweils mit Hilfe eines umglasten Eisenstößels zertrümmert werden. Die einzelnen Ampullen sind zuvor an einer anderen UHV-Apparatur mit chemisch reinem CO gefüllt worden. Während der CO-Zugaben werden die Diffusionspumpen, das

Ionisationsmanometer IM und das Massenspektrometer MS durch Schließen des Ventils VK_2 (Abb. 1) von der Messzelle getrennt. Nach jeder Zugabe wird die Widerstandsänderung registriert und die Diodenkennlinie aufgenommen.

Nach jeder zweiten Zugabe wird die über dem Nickelfilm befindliche Gasphase mit dem Massenspektrometer analysiert.

4. Bestimmung der Schichtdicke

4.1. Chemische Analyse

Beim Versuchsaufbau I wird die Schichtdicke stets durch chemische Analyse bestimmt. Zu diesem Zweck wird der Nickelfilm in Messzelle B (Abb. 3) mit 2ml rauchender Salzsäure gelöst. Die Oberfläche des 1 L-Kolbens beträgt etwa 483 cm^2 . Eine Masse von 5,8 mg Nickel läßt sich noch leicht titrimetrisch mit einer 0,01 m Titriplexlösung bestimmen /41,42/.

Nach der Gleichung:

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A}$$

m : Masse in Gramm

ρ : spezifische Dichte des kompakten Metalls

A : Oberfläche

würden 5,8 mg Nickel eine Schichtdicke von etwa $14 \text{ \AA}$ bedeuten. Die untersuchten Schichtdicken liegen im Bereich $100 - 300 \text{ \AA}$, so daß eine titrimetrische Bestimmung einfach und schnell möglich ist. Da mit guter Näherung angenommen werden kann, daß die Wendel in alle Richtungen etwa gleich stark abdampft, entspricht die Schichtdicke des Films auf dem Siliziumträger der Filmdicke auf dem Glas, wenn die Entfernung von der Wendel die gleiche ist.

Im Fall der Messzelle A (Abb. 2) dient als Maß für die bei jedem Messpunkt vorliegende Schichtdicke die Kupfer- und Nickelmenge auf dem Deckplättchen des Schiebers S_1 (Abb. 2). Die Fläche eines Deckplättchens beträgt nur $1,44 \text{ cm}^2$, so daß bei einer angenommenen Schichtdicke von $40 \text{ \AA}$ etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ Kupfer bzw. Nickel zur Verfügung stehen. Daher kommen in diesem Fall nur photometrische Analysenverfahren in Frage.

Das Verfahren für Nickel beruht auf der Bildung des sehr stabilen Dimethylglyoximkomplexes. Mit dieser Methode lassen sich noch

2 - 3 μg Nickel sicher nachweisen /43/.

Für Kupfer erweist sich die Bestimmung mit Dithizon /44,45,46/ als geeignet, die besonders empfindlich ist, allerdings dadurch auch schwierig zu handhaben ist.

4.2. Schwingquarzmethode

Im Versuchsaufbau II steht zur Schichtdickenmessung ein nach der Schwingquarzmethode arbeitendes Anzeigegerät zur Verfügung. Auf dem Monitor des Gerätes können Schichtdicken unter $1 \text{ \AA}$ noch abgelesen werden, falls das Gerät auf die Dichte des Wassers eingestellt ist. Dann ist es möglich, im Anfangsbereich bis $10 \text{ \AA}$ die Schichtdicke noch recht genau zu bestimmen. Bei unterschiedlichem Abstand Aufdampfwendel - Kristall l_{wk} und Wendel - Messkopf des Schichtdickenmessgerätes l_{ws} muß die auf dem Monitor abgelesene Zahl noch um die Entfernungskorrektur $(\frac{l_{wk}}{l_{ws}})^2$ geändert werden.

Da die Konstante c_t in Gleichung (III) temperaturabhängig ist, macht sich eine Temperaturerhöhung, wie sie durch die heißen Nickelwendeln verursacht wird, trotz Kühlung durch geringfügiges "Rückwärtszählen" auf dem Monitor bemerkbar. Daher wird zunächst bei geschlossenem Schieber die Wendel auf Verdampfungstemperatur gebracht und die Konstanz der Anzeige abgewartet. Erst dann wird nach Herausziehen des Schiebers mit dem eigentlichen Aufdampfen begonnen.

Zur Überprüfung der Schichtdickenanzeige wird von verschiedenen Quarzkristallen des Messkopfes das aufgedampfte Kupfer mit Salpetersäure gelöst und nach dem im vorigen Kapitel 4.1. erwähnten Verfahren die Schichtdicke photometrisch ermittelt. Die analytisch ermittelte Schichtdicke ist in Abb. 10 gegen die vom Monitor angezeigte Schichtdicke aufgetragen. Die Abweichungen sind kleiner als 5 %.

5. Eichung des Massenspektrometers

Bei dem verwendeten Massenspektrometer Topatron B hängt die Peakhöhe einer bestimmten Massenzahl ab von der Ionisierungswahrscheinlichkeit, der Elektronenenergie, der Beschleunigungs- und der Bremsspannung. Die Größe der beiden Spannungen kann am Steuergerät des Massenspektrometers variiert werden (Abb. 5). Die Einstellung erfolgt an Hand von Testspektren so, daß größte Empfindlichkeit bei noch ausreichender Auflösung gewährleistet ist.

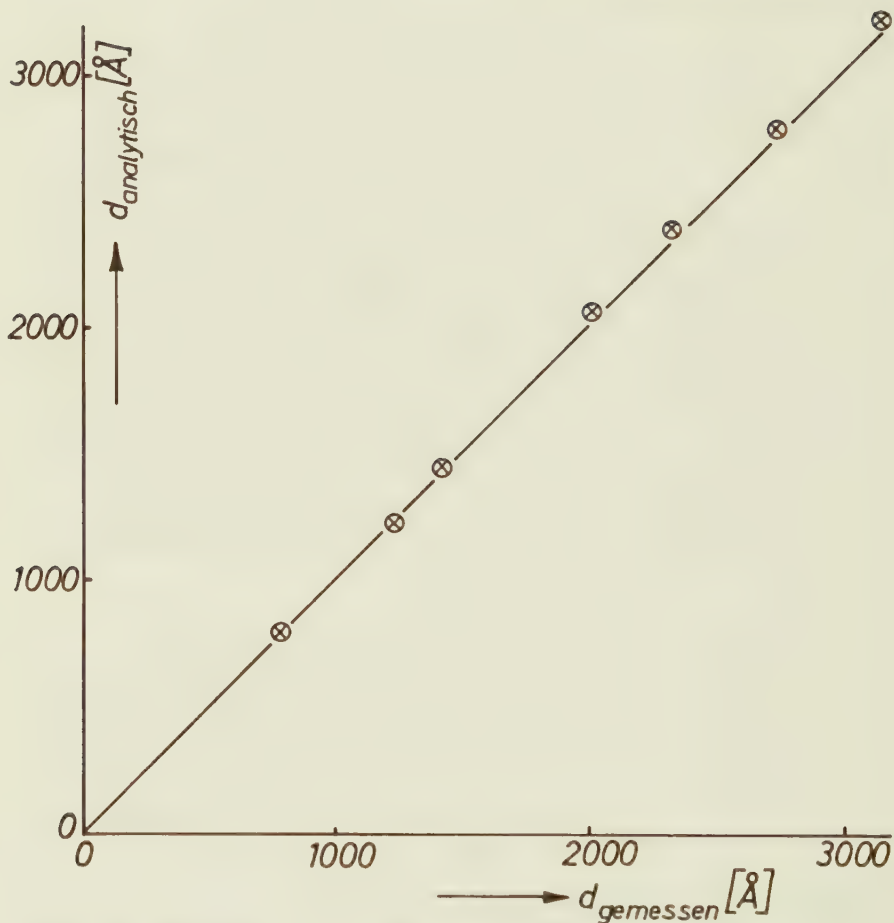


Abb. 10: Vergleich der vom Schichtdickenmessgerät angezeigten Schichtdicke mit der analytisch ermittelten Schichtdicke

d_{gemessen} : aus der Anzeige des Schichtdickenmonitors berechnete Schichtdicke

$d_{\text{analytisch}}$: durch chemische Analyse bestimmte Schichtdicke

Generell gilt, daß eine Erhöhung der Empfindlichkeit immer ein sinkendes Auflösungsvermögen bedingt und umgekehrt ebenso. Mit diesen fest eingestellten Spannungswerten werden Eichmessungen für die Gase Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Argon durchgeführt. Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden aus Ampullen zugegeben, die anderen Gase werden Bomben entnommen und über die Hähne H_1 und H_2 (Abb. 1) bei abgestellten Diffusionspumpen in die UHV-Apparatur eingeschleust.

Die Eichung von Methan bereitet große Schwierigkeiten, da aus dem Gas an der heißen Glühkathode des Massenspektrometers mit der Zeit Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet wird. Eine quantitative Eichung ist nur für die niedrigste Kathodenemission ($30 \mu A$) bis 10^{-6} Torr zu vertreten.

Abb. 11 zeigt die Eichkurve für Wasserstoff mit der Masse 2. Der Partialdruck, gemessen mit dem Ionisationsmanometer, wird aufgetragen gegen den vom Massenspektrometer angezeigten Partialionenstrom für die drei einstellbaren Kathodenemissionen $30 \mu A$, $300 \mu A$ und $3 mA$.

Die entsprechende Eichkurve für CO mit den auftretenden Massen 12 (C^+), 16 (O^+) und 28 (CO^+) ist für die höchste Kathodenemissionsstufe $3 mA$ in Abb. 12 dargestellt. Bei allen Eichkurven sowie den massenspektroskopischen Messergebnissen ist zu beachten, daß die Partial- und Gesamtdrucke immer in Stickstoffäquivalenten angegeben werden.

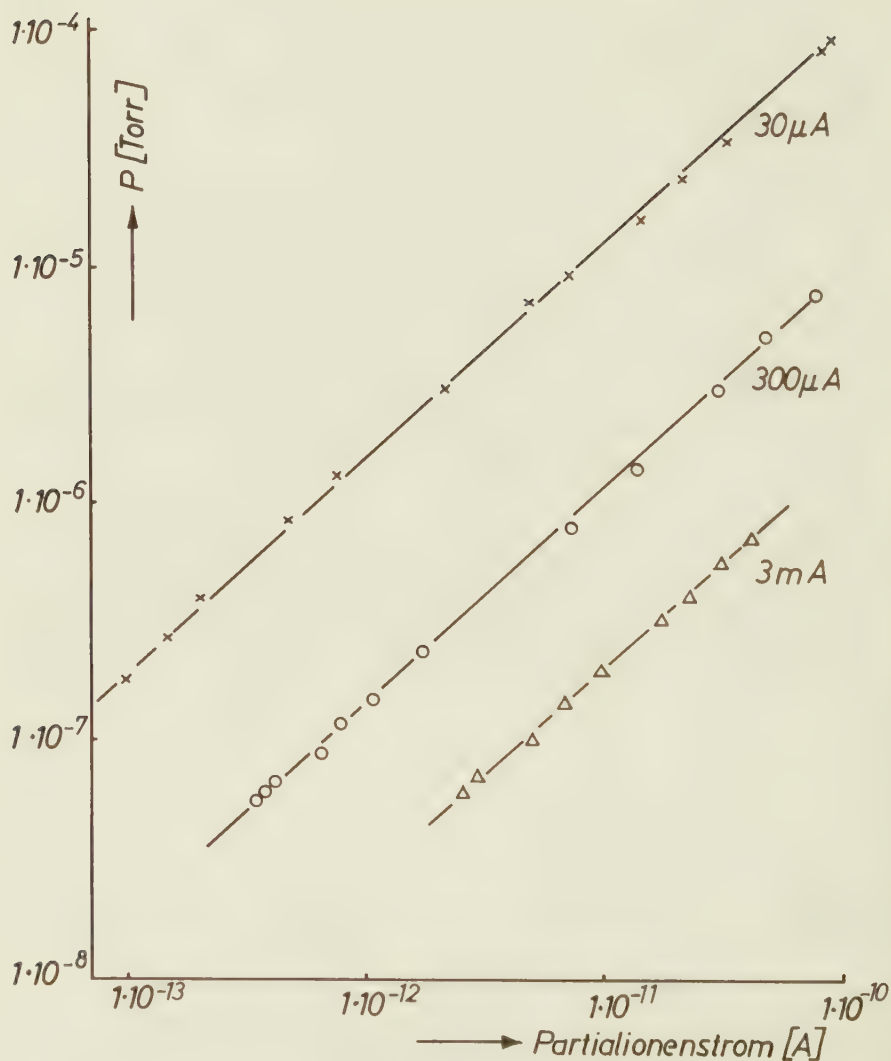


Abb. 11 : Eichung des Massenspektrometers für Wasserstoff

Der Wasserstoffdruck als Funktion des Partialionenstromes bei drei verschiedenen Kathodenemissionsströmen

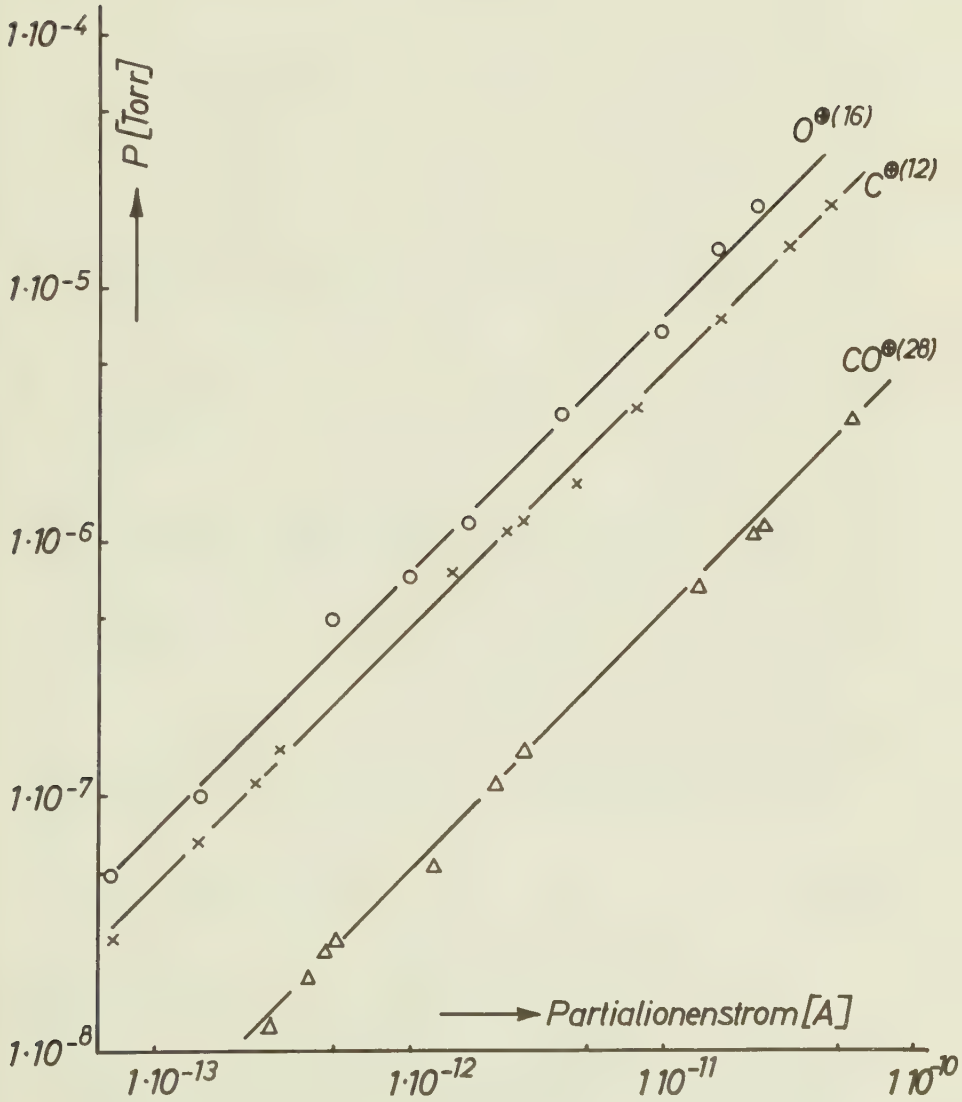


Abb. 12 : Eichung des Massenspektrometers für Kohlenmonoxid
Kathodenemission 3 mA

C. Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandes reiner Metallfilme - Theoretische Modellvorstellungen

1. Fuchs-Sondheimer-Theorie

Während der Einfluß der Elektronenstreuung an den äußeren Begrenzungsflächen beim kompakten Material vernachlässigt werden kann, fällt er bei dünnen Schichten erheblich ins Gewicht und führt zu einem Ansteigen des spezifischen Widerstandes mit fallender Schichtdicke. Diese in der Literatur als Weglängeneffekt (size effect) bezeichnete Erscheinung wurde bereits 1898 erstmalig /47/ erwähnt. Einen quantitativen Zusammenhang zwischen Widerstand und Schichtdicke, der im Ansatz jedoch die Fermi-Dirac-Verteilung der Elektronen nicht berücksichtigt, gibt als erster Thomson an /48/.

Eine eingehendere Analyse des Weglängeneffekts führt Fuchs /22/ durch. Sondheimer /23/ baut den Ansatz weiter aus und entwickelt die - im folgenden als F.S.-Theorie abgekürzte - bekannte Fuchs-Sondheimer-Theorie.

Die genannten Autoren lösen die Boltzmann'sche Transportgleichung unter stark vereinfachenden Annahmen mit bestimmten Randbedingungen /49/. Diesen Weg schlugen auch fast alle nachfolgenden Autoren ein, wobei nur die jeweiligen Randbedingungen abgeändert werden. Als Annahmen der F.S.-Theorie sind zu nennen:

- a) die Fehlordnung in den Filmen ist unabhängig von der Schichtdicke
- b) planparallele Begrenzung der Schicht
- c) Gültigkeit des Einbandmodells für die Leitungselektronen
- d) isotroper Streuprozess (kugelförmige Fermifläche), gekennzeichnet durch eine mittlere freie Weglänge und einen einzigen Reflexionsparameter p .

Mit diesen Annahmen errechnet sich der spezifische Widerstand zu /49,19/:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 - \frac{3}{2} \times (1-p) \int_0^{\frac{d}{l_0}} \left(\frac{1}{s^3} - \frac{x^2}{s^5} \right) \frac{1 - e^{-s}}{1 - p e^{-s}} ds \quad (1) \quad \text{mit } x = \frac{d}{l_0}$$

mit ρ : spezifischer Widerstand; ρ_0 : spezifischer Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Störstellendichte wie der Film; d : Schichtdicke; l_0 : mittlere freie Weglänge; p : Anteil der Elektronen, die an den äußeren Filmgrenzflächen spiegelnd reflektiert werden (siehe Abb. 15 a); s : Integrationsvariable.

Dieser Ausdruck läßt sich nicht geschlossen integrieren und kann

nur numerisch ausgewertet werden. Für hinreichend dicke Schichten läßt er sich annähern durch /49/:

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + \frac{3}{8} \cdot (1-p) \frac{l_0}{d} \right\} \quad (2)$$

In anderen Arbeiten werden folgende Näherungen benutzt /28/:

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + 0,4 \cdot (1-p) \frac{l_0}{d} \right\} \quad (3)$$

und:

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + 0,435 \cdot (1-p) \frac{l_0}{d} \right\} \quad (4)$$

Der Gültigkeitsbereich und die Abweichungen der drei Näherungen von der exakten Gl. (1) sind in Abb. 13 angegeben. Gl. (4) zeigt im interessierenden Schichtdickenbereich $0,2 < \frac{d}{l_0} < 5$ die geringsten Abweichungen (maximal 2,5 %).

Die beiden anderen Näherungen sind zwar noch bei dünneren Schichten ($x = 0,1$) akzeptabel, weisen jedoch bei $\frac{d}{l_0} = 0,5$ größere Abweichungen auf (bis 9 % bei Gl.(2)). Der Zahlenwert $\frac{d}{l_0} = 0,5$ entspricht z.B.

für Kupferfilme einer Schichtdicke von 200 Å (mit $l_0 = 400$ Å).

Daher verdient Gl. (4) zur Berechnung des Widerstandes den Vorzug. Bei Schichtdicken $\frac{d}{l_0} < 0,2$ muß die exakte Gl. (1) herangezogen werden, deren numerische Werte in Lehrbüchern zu finden sind. /25/

Die Parameter ρ_0 und $(1-p) l_0$ lassen sich der Steigung bzw. dem Achsenabschnitt einer Auftragung ρd gegen d entnehmen, da aus Gl. (4) folgt:

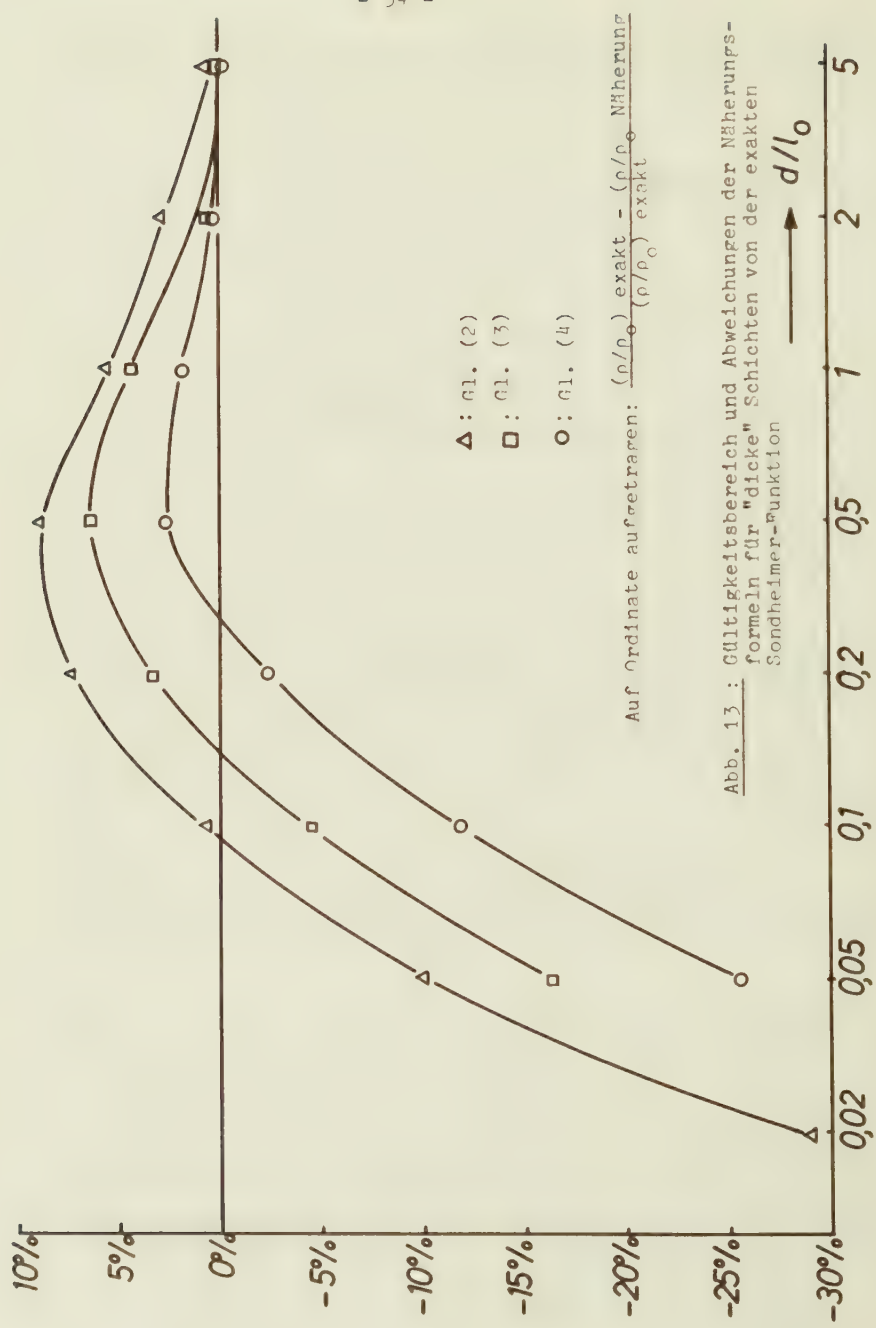
$$\rho \cdot d = \rho_0 \cdot d + 0,435 \cdot \rho_0 l_0 \cdot (1-p) \quad (5)$$

Die von Lucas vorgeschlagene Einführung zweier Reflexionsparameter p und q für beide äußeren Filmgrenzflächen verändert die numerischen Werte der F.S.-Theorie nur unwesentlich /50/.

2. Schichtenmodell nach Cottey

Das dem Ansatz /51/ zu Grunde liegende Schichtenmodell ist in Abb. 14 a und 14 b skizziert. Zusätzlich zu den Voraussetzungen der F.S.-Theorie tritt die Annahme, daß die Elektronenstreuung im Inneren und an den Oberflächen des Films unabhängig voneinander abläuft. Nach Cottey läßt sich die Wahrscheinlichkeit H , daß ein Elektron die Entfernung l zurücklegt, ohne diffus gestreut zu werden, angenähert durch :

$$H = p \frac{1 - |\cos \theta|}{d} = \exp \left\{ \frac{|\cos \theta| \cdot \ln 1/p \cdot l}{d} \right\} \quad (6) \text{ angeben.}$$



Dies gilt jedoch nur, wenn $1-p \ll 1$ gesetzt wird, also nur für den Fall, daß die Elektronen weitgehend spiegelnd gestreut werden. Durch Einsetzen der speziellen Randbedingung und Lösen der Boltzmann'schen Transportgleichung berechnet sich die spezifische Leitfähigkeit zu:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{2} \mu \left\{ \mu - \frac{1}{2} + (1 - \mu^2) \ln \left(1 + \frac{1}{\mu} \right) \right\} \quad (7)$$

$$\text{mit } \mu = \frac{d}{(1-p)l_0}$$

Die nach dieser Gleichung für $p = 0,8$ und $p = 0,9$ berechneten Werte weichen nur wenig von den entsprechenden Werten der F.S.-Theorie ab /51/. Da die Theorie nur bei Vorliegen annähernd spiegelnder Reflexion ($p = 0,8$ bis $1,0$) Geltung hat, sind ihre Anwendungsmöglichkeiten auf experimentelle Untersuchungen stark eingeschränkt.

3. Modell nach Brändli und Cotti

Die Autoren /52/ legen ihren Ansatz die Annahmen der F.S.-Theorie zu Grunde, wählen jedoch einen vom Einfallswinkel der streuenden Elektronen abhängigen Reflexionsparameter p . Spiegelnde Reflexion ($p = 1$) soll für alle Elektronen gelten, die im Winkelbereich von θ bis 90° einfallen. Alle anderen Elektronen sollen in Analogie zur Lichtstreuung an matten Oberflächen diffus gestreut werden. /53/ Die Berechnung des Widerstandes folgt dem Formalismus der F.S.-Theorie.

In Abb. 14 e ist für Silber als Beispiel der spezifische Widerstand gegen die Schichtdicke bei verschiedenem Grenzwinkel θ aufgetragen. Für $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 0^\circ$ stimmen die Kurven mit denen der F.S.-Theorie für $p = 0$ bzw. $p = 1$ überein. Für alle anderen θ -Werte flachen sich die Kurven zu kleinen Schichtdicken hin deutlich ab und streben einem konstanten Endwert bei sehr dünnen Schichten zu. Dieser "Sättigungseffekt" läßt den Unterschied zwischen diesem Ansatz und der F.S.-Theorie deutlich werden.

In der Literatur findet sich bisher allerdings nur eine einzige Arbeit, die am Halbmetall Wismut über eine Abflachung der $\rho(d)$ -Kurven berichtet, die als experimentelle Bestätigung für das geschilderte Modell angesehen werden könnte /54/.

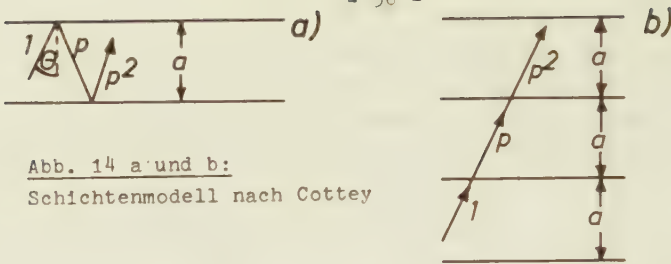


Abb. 14 a) und b):
Schichtenmodell nach Cotter

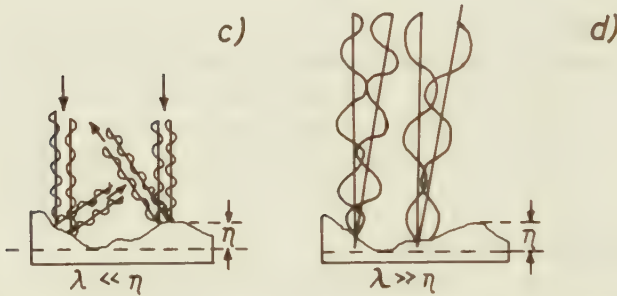


Abb. 14 c) und d): Grenzflächenstreuung für große und kleine Wellenlängen nach Soffer

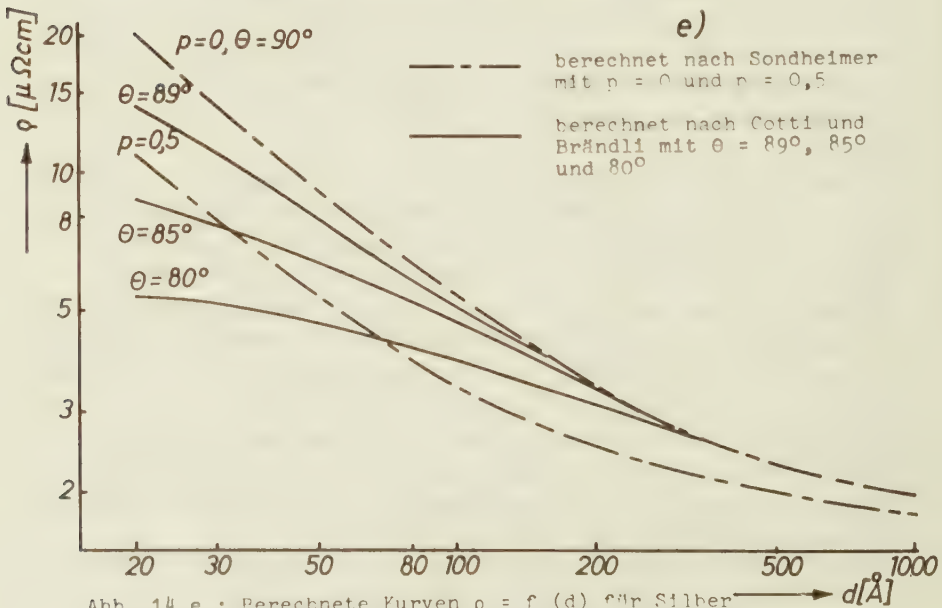


Abb. 14 e): Berechnete Kurven $\rho = f(d)$ für Silber mit den Werten des kompakten Materials

4. Modell nach Soffer und Ziman

Diese Autoren versuchen, die Rauigkeit von Oberflächen mit zu berücksichtigen /55,56/. Das Rauigkeitsprofil wird durch statistische Parameter charakterisiert und mit einer Gaussverteilung beschrieben. Nach Soffer hängt dann der Reflexionsparameter p vom Einfallswinkel θ der Elektronenwelle, von der Rauigkeitshöhe η und der Wellenlänge λ ab:

$$p(\cos\theta) = \exp \left\{ - \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta}{\lambda} \cos^2 \theta \right\} \quad (8)$$

Die Abhängigkeit von der Wellenlänge verdeutlicht Abb. 14 c und 14 d. Die gleiche Oberfläche erscheint rau für $\lambda \ll \eta$, aber eben für $\lambda \gg \eta$. Der nach dem Formalismus der F.S.-Theorie berechnete spezifische Widerstand zeigt einen Verlauf, der etwa zwischen dem der F.S.-Theorie und dem Modell von Brändli und Cotti liegt. Auch hier verlaufen die Kurven bei abnehmender Schichtdicke zunehmend flacher, je größer das Verhältnis η / λ wird. Für den Fall $\eta / \lambda \rightarrow \infty$ ergibt sich Übereinstimmung mit der F.S.-Theorie bei $p = 0$. Merkbliche Abweichungen treten nur dann auf, wenn die Elektronenwellenlänge $\lambda \leq \eta$ ist. Somit werden durch diese Theorie nur mikroskopische Rauigkeiten im Bereich weniger Angström erfaßt, da die Wellenlänge der Elektronen an der Fermikante etwa 5 Å beträgt.

Rodewald und Appel /57/ gehen von einem ähnlichen Modell der Oberfläche aus. Die Leitfähigkeit wird als Funktion der Schichtdicke und zweier Rauigkeitsparameter berechnet. L beschreibt die horizontale und a die vertikale Ausdehnung der Oberflächendefekte, wobei $a \leq \lambda_F$ (Fermiwellenlänge) angesetzt wird. Der Reflexionsparameter errechnet sich zu :

$$p = 1 - \frac{16}{15} \cdot k_F^4 \cdot a^2 \cdot L^2 \cdot \left(\frac{1}{3} - \frac{4}{35} k_F^2 L^2 \right) \quad (9)$$

Die angegebene Gleichung der spezifischen Leitfähigkeit entspricht für ausreichend dicke Schichten der Gl. (4) /57/.

5. Streuung der Elektronen an den inneren und äußeren Kristallitgrenzflächen

5.1. Die Theorie von Mayadas und Shatzkes

Den Einfluß der Elektronenstreuung an den inneren Kristallitgrenzflächen berücksichtigen die Autoren durch ein eindimensionales

Kristallitgrenzenmodell /58,59/. Die Annahmen b bis d der F.S.-Theorie werden beibehalten, während die Korngrenzen durch eine δ -Funktion beschrieben werden. Unter der Annahme, daß die einzelnen inneren Kristallitgrenzen durch einen mittleren Abstand D voneinander getrennt sind, wird die Boltzmann'sche Transportgleichung mit abgeänderten Randbedingungen gelöst. Für den spezifischen Widerstand erhält man: /58/

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 3 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2} \alpha + \alpha^2 - \alpha^3 \ln(1 + \frac{1}{\alpha}) \right) \quad (10)$$

mit $\alpha = \frac{R}{1-R} l_0/D$.

Für ausreichend große Kristallite ($\alpha \ll 1$) vereinfacht sich Gl. (10) zu:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{2} \frac{R}{1-R} \frac{l_0}{D} \right) \quad (11)$$

ρ_0 und l_0 haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. (1). R ist der Teil der Elektronen, der an der inneren Kristallitgrenzfläche (Abb. 15 b) spiegelnd gestreut wird, während der Teil $1 - R$ diese ohne Streuung passiert.

Die Autoren berechnen ebenfalls die Gesamtleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Streuung an inneren und äußeren Kristallitgrenzen. Die Rechnung folgt im Wesentlichen dem Formalismus der F.S.-Theorie und führt zu sehr komplizierten und umfangreichen Ausdrücken, die nur noch mit Hilfe eines Computers numerisch ausgewertet werden können. In Abb. 15 c ist der nach /58/ berechnete Quotient ρ_F/ρ_0 gegen d/l_0 aufgetragen für den interessanten Fall, daß die mittlere Kristallitgröße D gleich der Schichtdicke d ist. Mit steigenden Werten von R , d.h. zunehmender spiegelnder Streuung an den inneren Kristallitgrenzen, und konstantem p , d.h. gleichbleibender Streuung an den äußeren Kristallitgrenzen, zeigen die Kurven in Abb. 15 c einen zunehmend steileren Verlauf. Die zusätzliche Berücksichtigung der Elektronenstreuung an inneren Kristallitgrenzen verstärkt demnach die Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit.

5.2. Die Streuhypothese

Ausgangspunkt ist die Gleichung /60/:

$$\Delta \rho^+ = \frac{mv}{Ne^2} A^+ c^+ \quad (12)$$

A^+ : mittlerer Streuquerschnitt
 c^+ : Konzentration der Streuzentren pro cm^3
 $\Delta \rho^+$: Widerstandsanstieg durch Streuung an

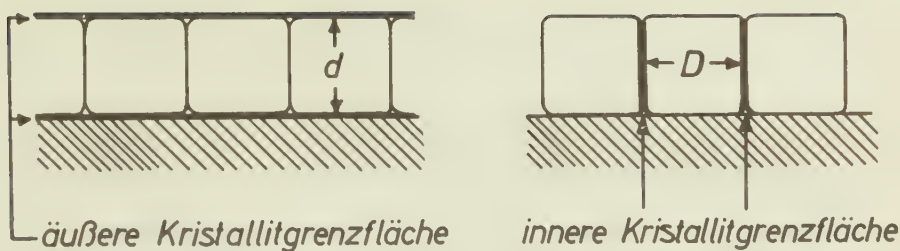
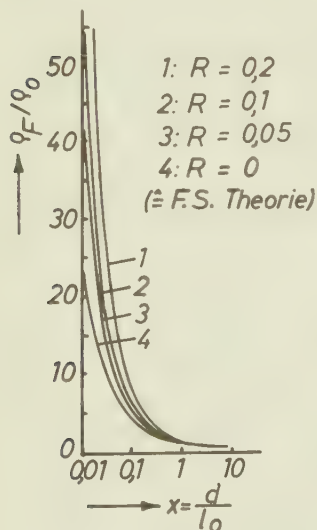


Abb. 15 a und 15 b: Äußere und innere Kristallitgrenzflächen

a) nach Fuchs-Sondheimer

b) nach Mayadas-Shatzkes

Alle Kurven $p=0$



Alle Kurven $p=0,5$

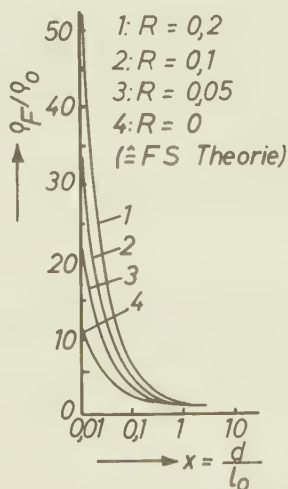


Abb. 15 c: Verhältnis ρ_F/ρ_0 als Funktion von d/l_0 für den Fall $D = d$ nach /58/

Gitterstörungen

N: Zahl der Elektronen pro cm^3
 mv : Impuls der Elektronen an der
 Fermigrenze

die sich bei der Beschreibung des Einflusses von Gitterstörungen und eingebauten Fremdatomen auf die Leitfähigkeit des kompakten Materials gut bewährt hat /61/.

Die Annahmen c und d der F.S.-Theorie gelten auch für diesen Ansatz, während die Punkte a und b nicht relevant sind. Berücksichtigt man als erstes nur die Elektronenstreuung an den inneren Kristallitgrenzflächen, so erhält man nach Umformung und Einbeziehung der Sommerfeld'schen Gleichung:

$$\rho_0 = \frac{mv}{Ne^2} \cdot \frac{1}{l_0}$$

die Beziehung:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + Z^+ A^+ \frac{1}{D} \right) \quad (13)$$

Die Streuhypothese läßt sich zwanglos auch auf die Elektronenstreuung an den äußeren Kristallitgrenzflächen (Abb.15 a) ausdehnen /28/. Es ergibt sich ein analoger Ausdruck:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + ZA \frac{1}{d} \right) \quad (14)$$

Für die Elektronenstreuung an beiden Grenzflächen lassen sich Gl. (13) und (14) zusammenfassen zu:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + Z^+ A^+ \frac{1}{D} + ZA \frac{1}{d} \right) \quad (15)$$

Für den Fall würfelförmiger Kristallite mit $D=d$ vereinfacht sich Gl. (15) zu:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + (ZA + Z^+ A^+) \frac{1}{d} \right) \quad (16)$$

Aus Gl. (16) ist ersichtlich, daß eine Unterscheidung der beiden Streuprozesse durch Messung der Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit allein nicht möglich ist. Auch liegt eine quantitative Berechnung der Größen Z , A , Z^+ und A^+ bisher nicht vor. Vergleicht man Gl. (14) mit Gl. (4), so sind beide identisch, wenn $ZA = 0,435 (1-p)$ gesetzt wird. Ebenso geht Gl. (12) in Gl. (11) über, wenn $Z^+ A^+ = 1,5 R/1-R$ gewählt wird.

6. Berücksichtigung der makroskopischen Rauigkeit

Der Unterschied zwischen mikroskopischer und makroskopischer Rauigkeit läßt sich an Hand von Abb. 16 a veranschaulichen. Die Abbildung zeigt einen Querschnitt durch die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Goldfilms /63/. Neben einer "aufgerauhten" Oberfläche mit vielen kleinen Spitzen und Vertiefungen läßt sich eine mehr oder weniger periodische Schichtdickenverteilung längs der x-Achse erkennen, wobei sich die auftretenden "Berge" und "Täler" über größere Schichtdickenbereiche erstrecken. Während die aufgerauhte Oberfläche nur das Streuverhalten der Elektronen beeinflussen kann, was durch Änderung des Reflexionsparameters p berücksichtigt wird, müssen die Schichtdickenschwankungen als periodische Verteilung der Schichtdicke längs einer Ortskoordinate in die Berechnung des spezifischen Widerstandes einbezogen werden. Es ist daher nötig, eine geeignete Verteilungsfunktion für die Schichtdicke zu finden, die zur Berechnung des Widerstandes dann in Gl. (1) bzw. Gl. (4) der F.S.-Theorie oder in die Gl. (16) der Streuhypothese eingesetzt werden kann.

6.1. Das Modell nach Namba

Der Autor /63/ wählt als Verteilungsfunktion die in Abb. 16 b gezeichnete Sinusfunktion der Form:

$$d = d_m + h \sin kx \quad (17)$$

d_m : mittlere Schichtdicke und $k = \frac{2\pi}{l}$

Zur Vereinfachung wird hier und im folgenden Kapitel 6.2. stets nur die Verteilungsfunktion längs einer Ortskoordinate berücksichtigt, d.h. ein nur eindimensionales Schichtdickenmodell wird benutzt. Die Breite des Films wird als konstant betrachtet. Der spezifische Widerstand ist dann:

$$\rho(d_m) = \frac{d_m}{l} \int_0^l \frac{\rho(d_m + h \sin kx)}{d_m + h \sin kx} dx \quad (18)$$

Die Bedeutung der Größen d_m und h sind Abb. 16 b zu entnehmen. Durch Einsetzen von $d_m + h \sin kx$ statt d in Gl. (1) (F.S.-Theorie) erhält man die Funktion des spezifischen Widerstandes $\rho(d_m + h \sin kx)$. Das Ergebnis der Rechnung zeigt Abb. 16 c. Aufgetragen ist das Verhältnis ρ/ρ_0 gegen d/l_0 für verschiedene Rauigkeitsparameter h/l_0 .

a)

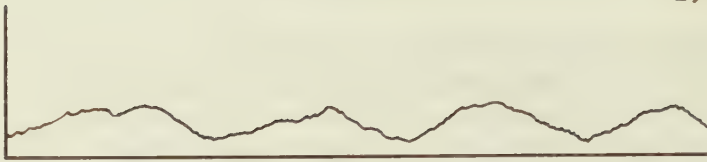


Abb. 16 a: Angenommener Längsschnitt durch einen dünnen Metallfilm

b)

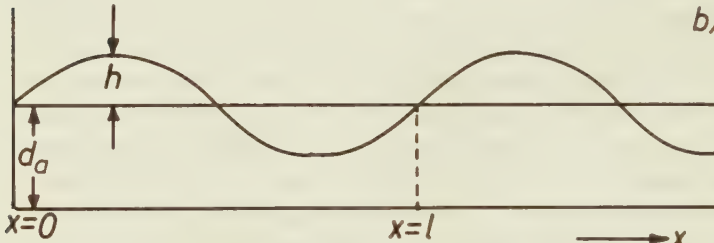


Abb. 16 b: Vereinfachtes Modell des Längsschnitts nach Namba

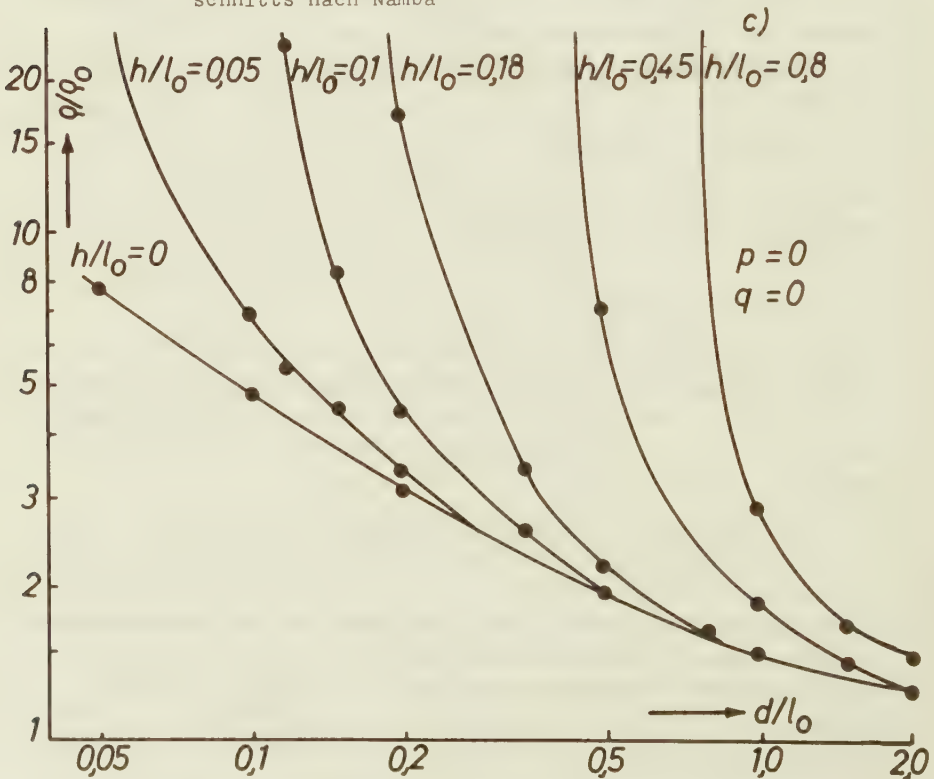


Abb. 16 c: Das Verhältnis ρ/ρ_0 gegen d/l_0 für verschiedenes h/l_0

Die makroskopische Rauigkeit verursacht mit abnehmender Schichtdicke einen zunehmend steileren Verlauf der Kurven bei gleichem Reflexionsparameter $p = 0$, was auch zu erwarten ist, denn die Bereiche geringer Filmdicke tragen im Mittel wesentlich mehr zum Widerstand bei als die Bereiche größerer Dicke.

Die dem Namba-Modell zu Grunde gelegten Annahmen erscheinen jedoch etwas willkürlich, denn aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchkante /64/ polykristalliner Silberfilme wird deutlich, daß die Topographie der Filme sich mit zunehmender Schichtdicke ändert; die Oberfläche ebnet sich ein. Elektronenmikroskopische Aufnahmen an Goldfilmen /65/ weisen in die gleiche Richtung. Daher stellt die Annahme einer konstanten Rauigkeitshöhe h , die unabhängig von der Schichtdicke ist, sicher eine sehr grobe Vereinfachung dar. Zum anderen erscheint die Verwendung einer sinusförmigen Schichtdickenverteilung zumindestens für polykristalline Filme wenig plausibel. Wie aus röntgenographischen Untersuchungen /66,67,68/ bekannt ist, weisen die Kristallite polykristalliner Nickel-, Kupfer- und Aluminiumfilme über einen ausgedehnten Schichtdickenbereich hin eine angenähert würfelförmige Gestalt auf, wobei der mittlere Kristallitdurchmesser D angenähert gleich der Schichtdicke d ist. Daher ist es nicht verwunderlich, daß die nach dem Namba-Modell berechneten Widerstandswerte die Messpunkte nicht quantitativ beschreiben können. (Eine Diskussion an Hand der Messergebnisse wird in Kapitel D 3.6. durchgeführt.)

Eigene Überlegungen versuchen im folgenden die genannten Einwände durch eine einfache stufenförmige Verteilungsfunktion zu berücksichtigen.

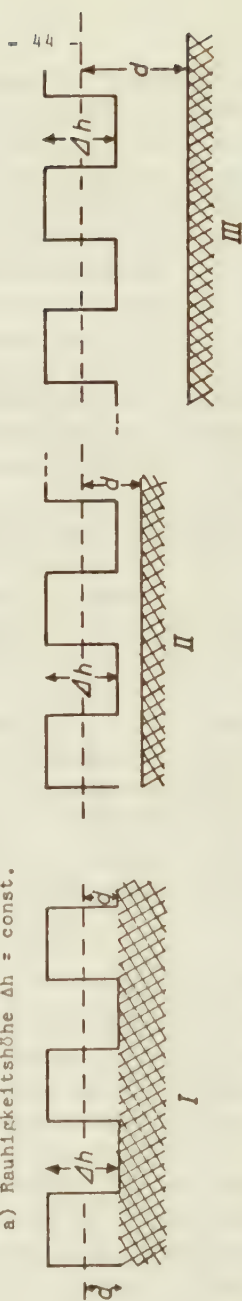
6.2. Einfache geometrische Modelle

In Abb. 17 a, b und c sind drei stufenförmige Verteilungsfunktionen skizziert. Bei der in Abb. 17 a gezeichneten einfachsten Stufenverteilung wird ebenso wie im Namba-Modell die Rauigkeitshöhe (oder Stufenhöhe) Δh als konstant angesehen. Im Wachstumsstadium I des Modellfilms liegen noch isolierte Kristallite ohne elektrischen Kontakt untereinander vor. In diesem Stadium wird der Widerstand bei einer bestimmten mittleren Schichtdicke d unendlich groß. Den Verlauf des Zusammenwachsens des Films geben die in Abb. 17 a gezeichneten Wachstumsstadien I und II wieder.

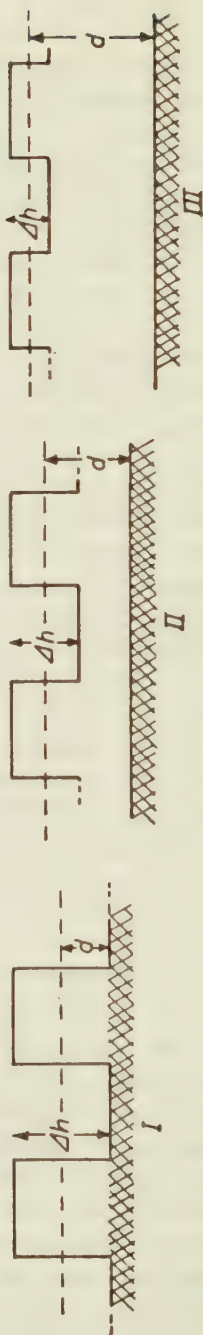
In Abb. 17 b ist die Stufenhöhe Δh eine lineare Funktion der

Abb. 17: Einfache geometrische Modelle zur Veranschaulichung der makroskopischen Rauigkeit während verschiedener Wachstumsstadien (I - III)

a) Rauigkeitshöhe $\Delta h = \text{const.}$



b) Rauigkeitshöhe $\Delta h = \text{eine lineare Funktion der mittleren Schichtdicke } d$



Schichtdicke. Sie fällt von ihrem Maximalwert im Stadium I bis auf null bei einer bestimmten Schichtdicke d_a ab.

In Abb. 17 c behalten die Kristallite während ihres Wachstums stets ihre würfelförmige Gestalt. Vier verschiedene Wachstumsstadien sind in Abb. 17 c übereinander gezeichnet. Zu Anfang liegen noch untereinander isolierte Kristallite vor, die durch eine Lücke einer bestimmten Breite b getrennt sind. Das nun einsetzende Wachstum und der zunehmende Kontakt der Kristallite untereinander wird dadurch ins Modell übertragen, daß sowohl der Kristallitdurchmesser D um einen Betrag ΔD wächst, als auch die Schichtdicke in der Lücke um den gleichen Betrag ΔD zunimmt. Die Stufenhöhe Δh bleibt zwar erhalten, doch wird der Anteil geringer Filmdicke mit wachsender Schichtdicke stets geringer, da die Breite b der Lücke abnimmt. Bei einer bestimmten Schichtdicke d_a sind die würfelförmigen Kristallite dann zusammengewachsen und die Lücke ist verschwunden. Der prozentuale Anteil der dünnen und dicken Filmbereiche ist hier eine Funktion der mittleren Schichtdicke d , während für die beiden in Abb. 17 a und 17 b vorgestellten Modelle diese Verteilung konstant 50 : 50 angenommen wird. Im Gegensatz zum Namba-Modell (Abb. 16 b) und dem Stufenmodell mit konstantem Δh (Abb. 17 a) enthalten die Modelle aus 17 b und 17 c noch eine frei wählbare Größe, die die Änderung der Oberflächentopographie mit der mittleren gemessenen Schichtdicke beschreibt, nämlich diejenige Schichtdicke d_a , bei der die Stufenhöhe Δh verschwunden ist (Abb. 17 b) bzw. bei der die Lücke zusammengewachsen ist (Abb. 17 c). Diese Schichtdicke kann experimentell bestimmt werden als diejenige Schichtdicke, bei der erste Abweichungen der Messpunkte von der nach der Streuhypothese bzw. F.S.-Theorie berechneten Kurve auftreten.

In Abb. 17 d ist das Verhältnis ρ/ρ_0 gegen d/l_0 mit $h/l_0 = 0,17$ für alle vier vorgestellten Rauigkeitsmodelle aufgetragen. Zuzätzlich ist die nach Gl. (4) bzw. Gl. (16) berechnete Kurve der F.S.-Theorie für $p = 0$ bzw der Streuhypothese mit $(ZA + Z^+ A^+) = 0,435$ eingezeichnet. Alle Kurven streben bei $d/l_0 = 0,17$ modellgemäß einem unendlich hohen Widerstandswert zu. Für Kurve 3 und 2 wird der Schichtdickenbereich, in dem Δh abfällt bzw. die Lücke b schmaler wird zu $0,17 < d/l_0 < 0,47$ gewählt. Wie aus Abb. 17 d ersichtlich, nimmt die nach dem Namba-Modell berechnete Kurve 5, bedingt durch die sinusförmige Verteilung, den flachsten Verlauf, die Kurve 2 (Modell nach Abb. 17 b) jedoch den steilsten, da die Filmdicke in

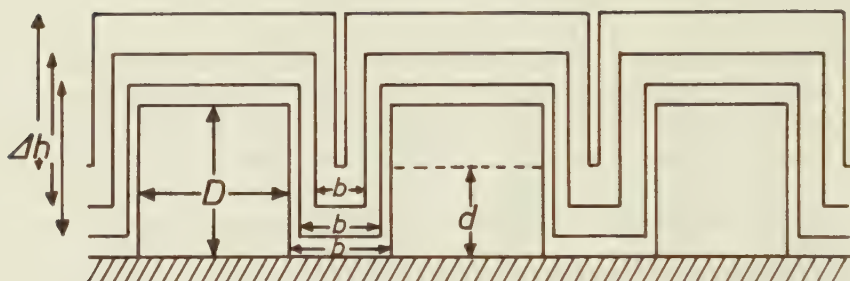
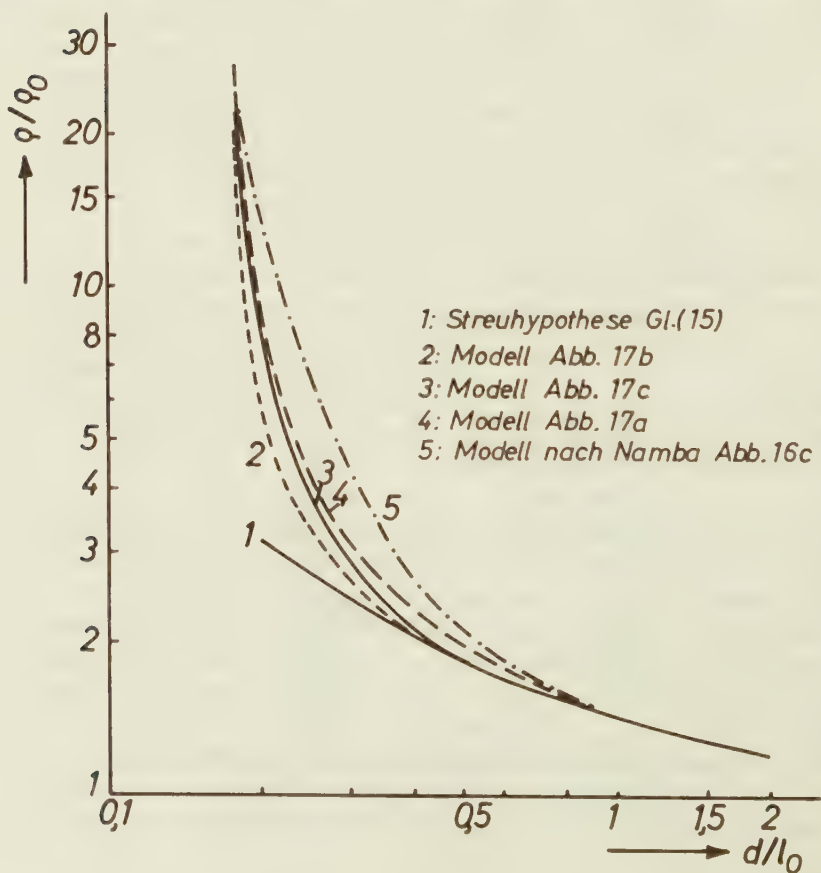


Abb. 17 c: Einfaches Stufenmodell (Annahme: würfelförmige Kristallite während des Wachstums des Films)

Abb. 17 d: Auftragung ρ/ρ_0 gegen d/l_0 für einen Rauheitsparameter $h/l_0 = 0,17$



den "Tälern" rasch zunimmt.

Die nach dem Modell aus Abb. 17 c berechnete Kurve verläuft zwischen der steilen Kurve 2 und der Kurve 5 aus dem Namba-Modell. Alle vier berechneten Kurven nehmen einen so unterschiedlichen Verlauf, daß durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen eine Entscheidung zugunsten eines dieser Modelle möglich sein sollte. Dieser Vergleich wird in Kapitel D 3.6. durchgeführt werden.

D. Messergebnisse und Diskussion

1. Übersicht

Tabelle 1 gibt einen Überblick über alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Sämtliche Filme werden auf Siliziumeinkristalle der Orientierung (111) aufgedampft. Bei anderen Orientierungen der Siliziumeinkristalle bilden sich zwar ebenfalls (111)-Vorzugsorientierungen aus, die dann jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt sind /69,70/.

2. Massenspektrometrische Untersuchungen

2.1. Analyse der Restgaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der in der Metallapparatur (Versuchsaufbau II) und in der Glasapparatur (Versuchsaufbau I) noch vorhandenen Restgase wird untersucht. Nachfolgende Tabelle faßt die im UHV enthaltenen Ergebnisse zusammen:

a) Glasapparatur (Versuchsaufbau I)

Gesamtdruck (Torr)	H ₂	N ₂	Partialdruck CO	(%) sonstige
1,8 · 10 ⁻¹⁰	8 · 10 ⁻¹¹ 45%	2 · 10 ⁻¹¹ 11%	7 · 10 ⁻¹¹ 38%	H ₂ O: 1 · 10 ⁻¹¹ 5%
7,5 · 10 ⁻¹⁰	2,7 · 10 ⁻¹⁰ 36%	4 · 10 ⁻¹⁰ (N ₂ +CO) 53%		CO ₂ : 8 · 10 ⁻¹¹ 11%
1,7 · 10 ⁻⁹	2,1 · 10 ⁻¹⁰ 13%	3,5 · 10 ⁻¹⁰ 21%	9 · 10 ⁻¹⁰ 54%	CO ₂ : 2 · 10 ⁻¹⁰ 12%
5,8 · 10 ⁻⁹	1,2 · 10 ⁻⁹ 21%	1,4 · 10 ⁻⁹ 24%	2,8 · 10 ⁻⁹ 48%	H ₂ O: 4 · 10 ⁻¹⁰ 7%

b) Metallapparatur

9,3 · 10 ⁻¹⁰	3,8 · 10 ⁻¹⁰ 40%	5,5 · 10 ⁻¹⁰ (N ₂ +CO) 57%	Spuren CO ₂ + H ₂ O 3%
-------------------------	--------------------------------	---	---

Die Angaben der Partialdrucke sind auf etwa ± 25% genau. Um ein gutes Endvakuum zu erreichen, muß durch sorgfältiges Ausheizen insbesondere der CO-Partialdruck erniedrigt werden. In der Literatur werden ähnliche Restgaszusammensetzungen angegeben /71,72/, so z.B. für einen Glaspumpstand bei einem Gesamtdruck von 5 · 10⁻⁹ Torr /73/: CO₂ 8,4%, CO + N₂ 54%, H₂O 12,7%, CH₄ 2,4% und H₂ 22,6%.

Wird die Metallapparatur (Versuchsaufbau II) nicht ausgeheizt, so

Tabelle 1: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Metalle

Metall	Aufdampfdruck (Torr)	Ausheiztemperatur des Si-Trägers (°C)	Ordnungsgrad
Kupfer	$< 10 \cdot 10^{-10}$	> 900	epitaktisch
	"	≈ 850	geordnet
	"	300	polykristallin
	$5 \cdot 10^{-7}$	300	"
	$5 \cdot 10^{-6}$	300	"
	$5 \cdot 10^{-7}$	> 900	"
Silber	$5 \cdot 10^{-6}$	> 900	"
	$< 10 \cdot 10^{-10}$	> 900	epitaktisch
	"	850	geordnet
	"	300	polykristallin
Gold	$5 \cdot 10^{-6}$	300	"
	$< 10 \cdot 10^{-10}$	> 900 (mit Au-Dotierung)	epitaktisch
	"	" (ohne Au-Dotierung)	geordnet
Nickel	"	300	polykristallin
	$< 10 \cdot 10^{-10}$	> 900	polykristallin
	"	830	etwas geordnet
	"	300	polykristallin
	$5 \cdot 10^{-7}$	300	"
Palladium	"	> 900	"
	$< 10 \cdot 10^{-10}$	300	polykristallin
	$5 \cdot 10^{-7}$	300	"

Aufdampftemperatur AT = Messtemperatur MT (300 K)

Aufdampfgeschwindigkeit ca. 10 Å/min

System: CO auf Ni/Si (111):

- Änderung des Oberflächenpotentials $\Delta\phi$ als Funktion der Belegung
- spezifischer Widerstand als Funktion der Belegung

Massenspektroskopische Untersuchungen

führt die Analyse der Restgase zu einem auf den ersten Blick überraschenden Ergebnis: Es läßt sich kein Kohlenmonoxid in der Gasphase feststellen. (Spalte a)

a) Gesamtdruck: $2,2 \cdot 10^{-8}$ Torr

b) Gesamtdruck: $6 \cdot 10^{-7}$ Torr

Gas	Partialdruck	Anteil %	Gas	Partialdruck	Anteil %
H ₂	$7,5 \cdot 10^{-9}$	34 %	CO	$5,5 \cdot 10^{-7}$	94,5 %
Ar	$4,5 \cdot 10^{-9}$	21 %	CO ₂	$1,5 \cdot 10^{-8}$	2,6 %
He	$3,2 \cdot 10^{-9}$	15 %	H ₂	$1 \cdot 10^{-8}$	1,7 %
H ₂ O	$2,6 \cdot 10^{-9}$	12 %	H ₂ O	$7 \cdot 10^{-9}$	1,2 %
CO ₂	$2,2 \cdot 10^{-9}$	10 %			
N ₂	$1,8 \cdot 10^{-9}$	8 %			

Schließt man jedoch das über der Ionengetterpumpe befindliche Hauptventil, so steigt der Gesamtdruck bis auf $6 \cdot 10^{-7}$ Torr an. Dieser Druckanstieg wird fast ausschließlich durch CO verursacht (Spalte b), dessen Anteil von weit unter 1 % bis auf 94,5 % steigt. Offenbar wird das in der Metallapparatur von den Metallwänden bzw. -ventilen desorbierende CO direkt von der Ionengetterpumpe abgesaugt, ohne vorher in die peripher gelegene Massenfiltrerröhre gelangen zu können.

2.2. Aufheizen des Siliziumeinkristalls

Zur Reinigung der Oberfläche wird der Siliziumeinkristall, wie bereits erwähnt, bei heller Rotglut durch direkte Stromheizung ge-
glüht. Beim Aufheizen steigt der anfangs vorhandene Restgasdruck von $6 \cdot 10^{-10}$ Torr auf über 10^{-6} Torr an. Den Verlauf des Gesamtdrucks als auch der Partialdrucke aller auftretenden Gase als Funktion der Ausheizstromstärke gibt Abb. 18 b wieder. Die prozentuale Zusammensetzung des desorbierenden Gasgemisches ist über der gleichen Abszisse in Abb. 18 a aufgetragen.

Wichtigstes Ergebnis der Partialdruckanalyse ist, daß der Partialdruck des Kohlenmonoxides ab etwa 4 A (=800 °C) steil ansteigt. Der prozentuale Anteil des CO am Gasgemisch erhöht sich von 7 % (bei 800 °C) auf 55 % (bei etwa 880 °C = 6 A) und bleibt bis 910 °C (7 A) konstant.

Durch Messungen mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie ist festgestellt worden, daß zwischen 800 und 900 °C der entsprechende Sauerstoffpeak von einem bis 800 °C konstanten Wert rasch gegen

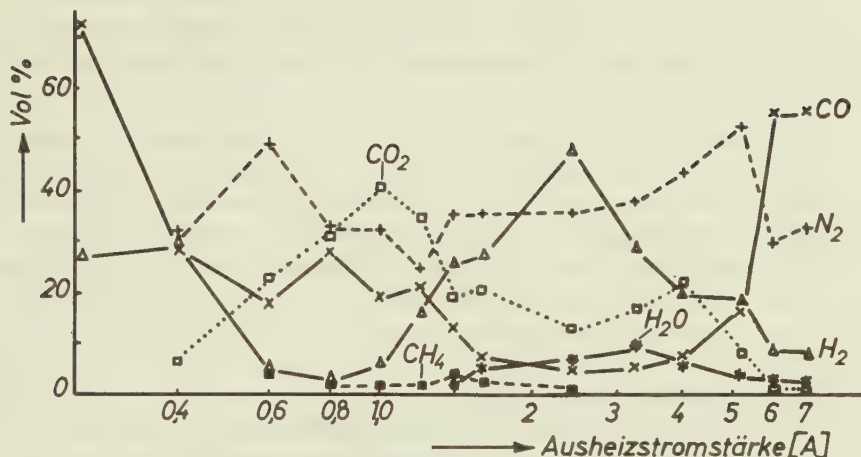
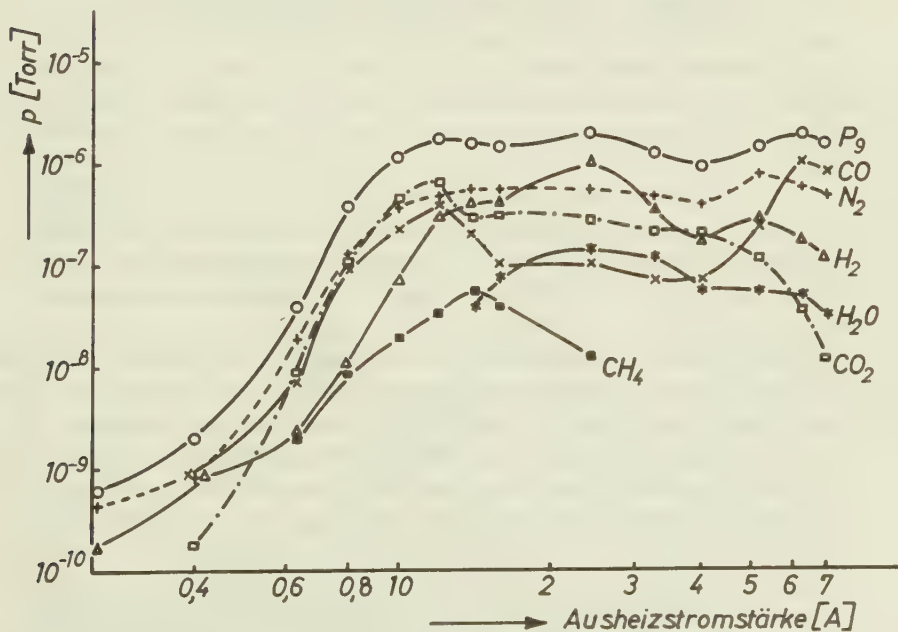


Abb. 18: Desorption von Gasen beim Hochheizen eines Siliziumeinkristalls bis 900 °C.

a) Prozentualer Anteil der Gase als Funktion der Ausheizstromstärke



b) Gesamtdruck p_g und Partialdrücke der einzelnen Komponenten als Funktion der Ausheizstromstärke

null abfällt, während der Kohlenstoffpeak weitgehend unverändert bleibt /74/. Es ist daher zu erwarten, daß der Sauerstoff bei etwa 800 °C in Gegenwart von Kohlenstoff von der Siliziumoberfläche nur als CO desorbiert.

Der Gesamtdruck steigt von $6 \cdot 10^{-10}$ Torr bei Raumtemperatur rasch auf über 10^{-6} Torr bei 470 °C an (Abb. 18 b) und sinkt dann bis 900 °C nicht mehr unter die 10^{-6} Torr Marke, obwohl die desorbierten Gase laufend abgepumpt werden. Erst durch viertelstündiges Glühen des Kristalls bei 900 °C gelingt es, den Druck auf $1 \cdot 10^{-7}$ Torr zu senken. Offenbar sind die Siliziumeinkristalle vom Herstellungsprozeß stark mit Gasen verunreinigt.

2.3. Dosierter Einlaß von Luft

Um den Einfluß eines erhöhten Restgasdruckes auf die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zu studieren, werden einige Metallfilme bei einem erhöhten Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-6}$ Torr aufgedampft. Durch vorsichtiges Öffnen des Ventils VM₂ (Abb. 6), das den Vorvakuum- vom Ultrahochvakuumteil trennt, läßt man dosiert Luft in den UHV-Teil einströmen. Durch entsprechende Einstellung des Ventils VM₂ kann jeder gewünschte Druck ab $5 \cdot 10^{-9}$ Torr eingestellt werden. Dabei erhebt sich die Frage, ob die einströmende Luft die gleiche Zusammensetzung wie in der Atmosphäre besitzt; vor allem aber, ob der Sauerstoffanteil der gleiche wie bei Atmosphärendruck ist.

Zur Klärung dieser Frage sind in Abb. 19 a und Abb. 19 b die Zusammensetzung und die Partialdrucke der einströmenden Luft gegen den vom Ionisationsmanometer gemessenen Gesamtdruck aufgetragen. Die Messpunkte bei $1 \cdot 10^{-9}$ Torr geben die Ausgangszusammensetzung im UHV an.

Alle in der Luft vorhandenen Gase erscheinen auch im Massenspektrum, doch hängt die prozentuale Zusammensetzung vom Gesamtdruck ab. Der Argonanteil ist ab $8 \cdot 10^{-9}$ Torr, wie zu erwarten ist, konstant, da Argon weder von den Glas- noch von den Metallteilen des Pumpstandes in nennenswertem Umfang adsorbiert wird. Ebenso liegt der Stickstoffanteil stets zwischen 70 und 80 %, der Anteil von He, CO₂, H₂O unter 1 %.

Abweichend verhält sich nur der Sauerstoff. Bei einem Gesamtdruck unter 10^{-7} Torr beträgt sein Anteil nur etwa 3,5 %. Erst ab 10^{-7} Torr steigt sein Anteil auf den der Luftzusammensetzung entsprechenden Wert an. Vermutlich wird bei Drucken unter 10^{-7} Torr der Sauer-

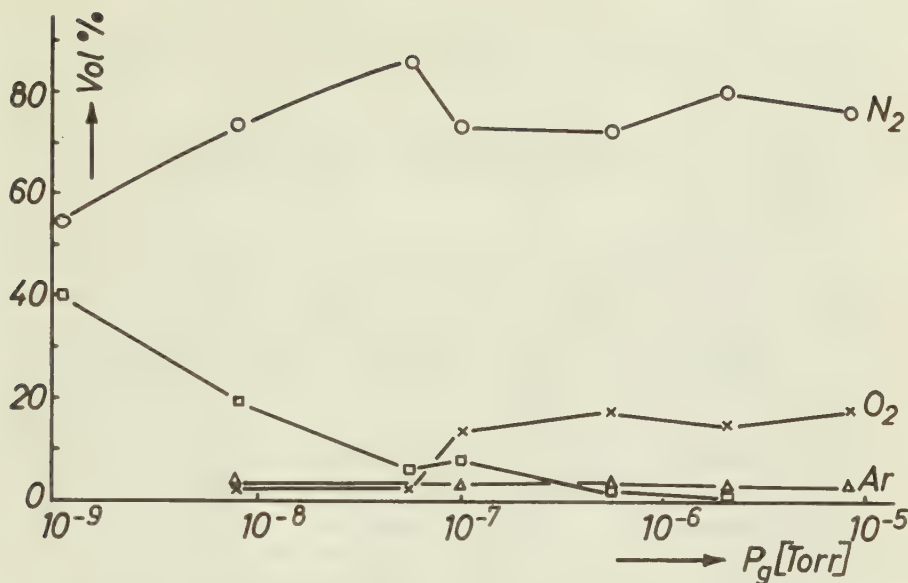


Abb. 19 a: Zusammensetzung der Gase in Vol. % als Funktion des Gesamtdrucks bei dosiertem Einlaß von Luft

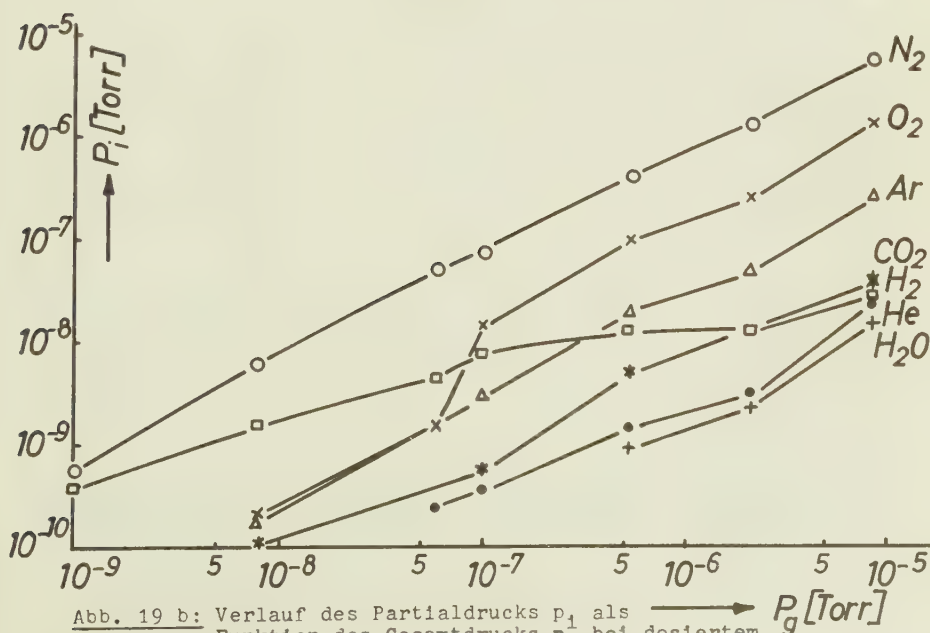


Abb. 19 b: Verlauf des Partialdrucks p_i als Funktion des Gesamtdrucks p_g bei dosiertem Einlaß von Luft

stoff größtenteils von den Metallbälgen der Ventile und den Metallwänden der ausgeheizten Apparatur adsorbiert.

3. Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes reiner Metallfilme

3.1. Kupfer

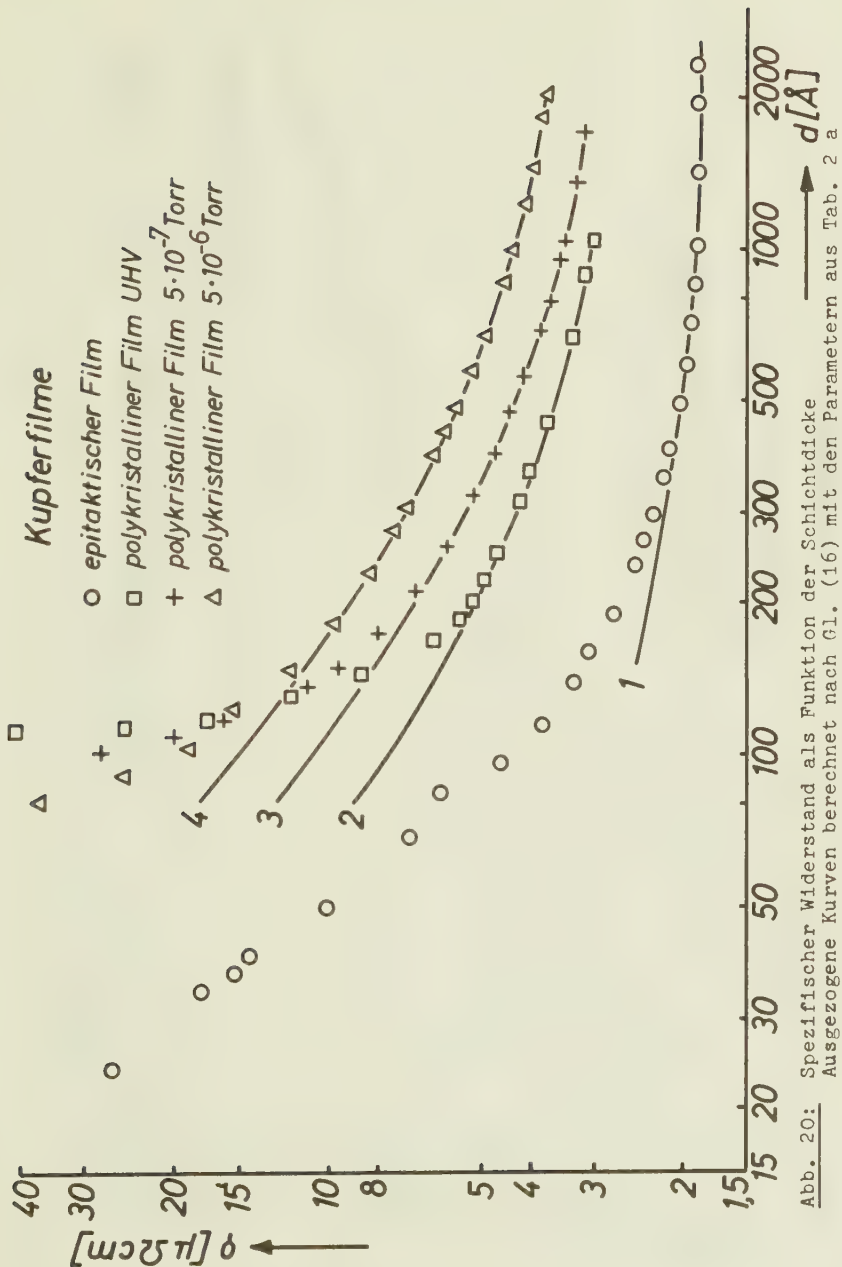
Epitaktische Kupferfilme entstehen nur auf sauerstofffreien Siliziumeinkristalloberflächen im Ultrahochvakuum. Wie bereits im Kapitel B 2.3. erläutert worden ist, muß dazu der Siliziumträger über 900 °C geglüht werden. Auf nicht geglühten Trägern und auf geglühten Trägern bei erhöhtem Aufdampfdruck bilden sich stets polykristalline Strukturen unterschiedlichen Ordnungsgrades aus.

In den Abbildungen 20 und 21 ist der spezifische Widerstand von acht charakteristischen Kupferfilmen gegen die gemessene Schichtdicke aufgetragen. Die für jeden Film unterschiedlich gewählten Parameter "Ausheiztemperatur" vor dem Bedampfen und Aufdampfdruck bewirken den unterschiedlichen Verlauf der einzelnen Kurven. Die Messpunkte der einzelnen Messreihen werden durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die ausgezogenen Kurven sind mit Hilfe von Gl. (16) (Streuhypothese) berechnet worden.

Zur Ermittlung der Parameter $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ bzw. $(1 - p)l_0$ und ρ_0 wird gemäß Gl. (5) bzw. der linearisierten Gl. (16) das Produkt ρd gegen die Schichtdicke aufgetragen. Wie aus den beiden Abbildungen 22 und 23 ersichtlich ist, erfüllen die Messpunkte die eingezeichnete Gerade bei größeren Schichtdicken mit großer Genauigkeit. Die aus Achsenabschnitt und Steigung ermittelten Werte der Parameter sind in Tabelle 2 a zusammengestellt. Tabelle 2 b enthält die aus der Literatur entnommenen Daten verschiedener Autoren.

Vergleicht man die für sämtliche Filme erhaltenen Werte $(1-p)l_0$ mit dem l_0 -Wert von 387 Å, der sich aus dem Modell des freien Elektronengases für kompaktes Kupfer bei Raumtemperatur berechnet, so treten große Diskrepanzen auf. Während die für die beiden epitaktischen Filme Nr. 1 und Nr. 5 ermittelten $(1-p)l_0$ -Werte weit unter 387 Å liegen, übersteigen die für die polykristallinen Filme Nr. 3, 4, 7 und 8 gefundenen $(1-p)l_0$ -Werte diesen Wert von 387 Å erheblich, der eigentlich einen nicht zu überschreitenden Maximalwert darstellt.

Eine Deutung dieser hohen $(1-p)l_0$ -Werte für die Filme Nr. 3, 4, 7 und 8 an Hand der F.S.-Theorie führt zu großen Schwierigkeiten.



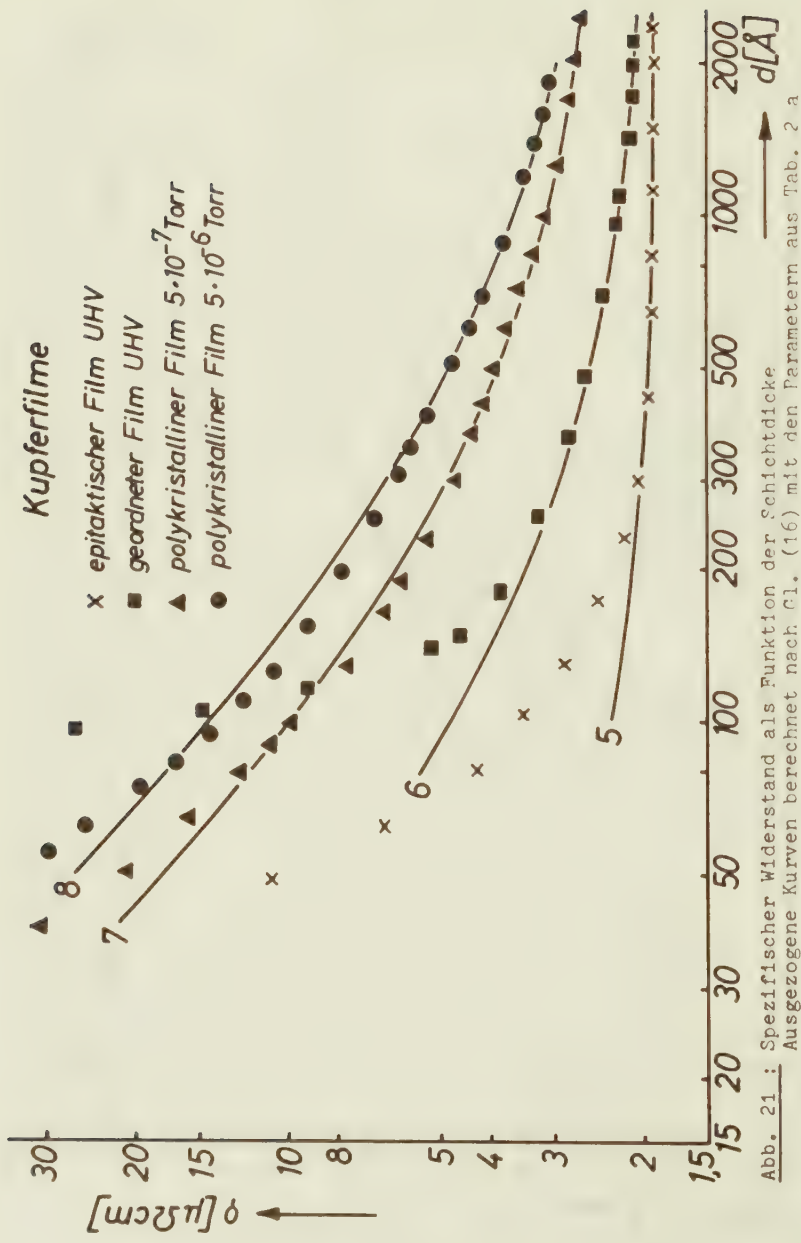


Abb. 21: Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke.
 Ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (16) mit den Parametern aus Tab. 2 a

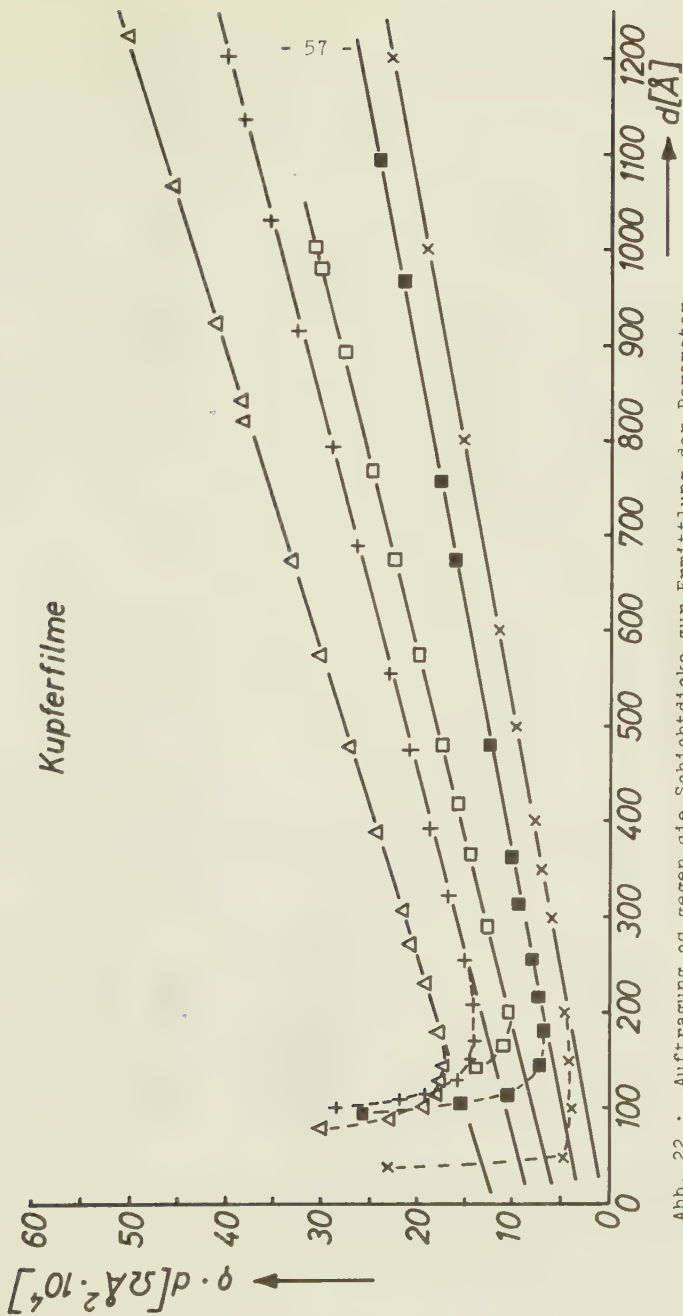


Abb. 22 : Auftragung $n \cdot d$ gegen die Schichtdicke zur Ermittlung der Parameter $(Z A + Z^+ A^+)_{l_0}$ und ρ_0 nach Gl. (16)

Bezeichnungen und Symbole wie in Abb. 20 und 21



Abb. 23 : Auftragung od gegen die Schichtdicke zur Ermittlung der Parameter $(ZA + Z+A^*)_{10}$ und d_0 nach Gl. (16)

Bezeichnungen und Symbole wie in Abb. 20 und 21

Tab. 2 a: Kupferfilme (eigene Messung)

Nr. in Abb.	Ordnungsgrad	Ausheiztemp. °C	Druck Torr	$(ZA + Z^+ A^+) \lambda_0$ Å	$(1-p) \lambda_0$ Å	ρ_0 µcm
1	epitaktisch	>900	UHV	25	60	1,88
5	epitaktisch	>900	UHV	50	115	1,83
6	geordnet	≈850	UHV	135	310	1,96
2	polykristallin	300	UHV	200	460	2,56
3	polykristallin	300	$5 \cdot 10^{-7}$	300	690	2,69
4	polykristallin	300	$5 \cdot 10^{-6}$	370	870	3,18
7	polykristallin	>900	$5 \cdot 10^{-7}$	344	790	2,18
8	polykristallin	>900	$5 \cdot 10^{-6}$	452	1040	2,50
reines polykristallines Kupfer						1,70

Tab. 2 b: Kupferfilme (Literaturdaten)

Autor	Zitat	$(1-p) \lambda_0$	ρ_0	Bemerkungen
A. Kinbara et al.	/75/	297	1,76	MT = 273 K, Filme getempert
J. Gouault	/76/	535 420	1,80 2,15	MT = 273 K, Unterlage Quarz MT = 323 K
F. W. Reynolds, G.R. Stilwell	/77/	450	-	MT = 298 K, aus WTK bestimmt
H.G. Kock	/78/	315	2,58	AT = 77 K, MT = 273 K
W. Wiebauer	/79/	513 343 223	2,20 2,34 2,13	AT = 77 K, TT = 298 K, MT = 298 K AT = 298 K, TT = 298 K, MT = 298 K AT = 298 K, ausgetempert, MT = 298 K
K.L. Chopra	/80/	571	-	MT = 296 K, aus Hall-Effekt ermittelt

Zwar ließen sich die hohen Werte rein formal durch Einführung eines negativen Wertes für den Reflexionsparameter p korrigieren, doch gibt dies physikalisch keinen Sinn. Somit ist offensichtlich, daß die Berücksichtigung der Elektronenstreuung allein an den äußeren Filmbegrenzungsflächen (P.S.-Theorie) zur Deutung der Ergebnisse an den polykristallinen Filmen Nr. 3, 4, 7 und 8 nicht ausreicht.

Die Anwendung der Streuhypothese Gl. (16), die die Streuung der Elektronen an äußeren und inneren Kristallitgrenzflächen berücksichtigt, führt dagegen zu einer zwanglosen Deutung: die Zahl der Streuzentren in der Oberfläche Z und in den inneren Kristallitgrenzflächen Z^+ nimmt bei erhöhtem Aufdampfdruck beträchtlich zu. Da Kupfer bei Raumtemperatur Sauerstoff adsorbiert, führt dies beim Aufdampfen zu einem Metallfilm, der sowohl den Sauerstoff in das Innere der einzelnen Kristallite einbaut als auch Sauerstoff an den inneren und äußeren Grenzflächen adsorbiert hat. Der Streuprozess im Kristallitinneren verläuft jedoch unabhängig von der Schichtdicke und kommt nur durch die erhöhten ρ_0 -Werte der Filme zum Ausdruck. Eine experimentelle Unterscheidung der an den inneren und äußeren Kristallitgrenzen gleichzeitig ablaufenden Streuprozesse ist aus Messungen der Schichtdickenabhängigkeit allein nicht möglich, was ein Blick auf Gl. (16) (Kapitel C 5.2.) verdeutlicht.

Während sich die $(1-p)l_0$ -Werte der Filme auf geglühten Trägern (Nr. 7 und Nr. 8) und nicht geglühten Trägern (Nr. 3 und Nr. 4) bei gleichem Aufdampfdruck nur wenig unterscheiden und auch bei Erhöhung des Aufdampfdruckes von $5 \cdot 10^{-7}$ auf $5 \cdot 10^{-6}$ Torr etwa um den gleichen Faktor zunehmen, differieren die ρ_0 -Werte der Filme Nr. 7 und 8 und Nr. 3 und 4 beträchtlich. Die auf den geglühten Siliziumträger aufgedampften Filme Nr. 7 und 8 bauen offenbar vergleichsweise weniger Sauerstoff in ihr Kristallitinneres ein (niedrigere ρ_0 -Werte), jedoch mehr Sauerstoff in ihre Korngrenzen (höhere $(1-p)l_0$ -Werte) als die auf nicht geglühten Trägern aufgedampften Filme Nr. 4 und 3.

Die bei den Filmen Nr. 3, 4, 7 und 8 auftretenden "Überlängen" Weglängen sind auch von anderen Autoren schon gefunden worden /76, 79, 80/ (siehe Tab. 2 b). Die an ungetemperten polykristallinen Filmen gefundene mittlere freie Weglänge von $571 \text{ \AA}$ deutet Chopra /80/ ebenfalls mit einer in diesen Filmen vorliegenden schichtdickenabhängigen zusätzlichen Streuung an den Korngrenzen. Wiebauer /79/ versucht diese zusätzliche Streuung quantitativ durch

Einführung zweier empirischer Parameter in Gl. (3) (F.S.-Theorie) zu berücksichtigen.

Durch Erhöhung der Aufdampftemperatur und durch Tempern läßt sich der Ordnungsgrad der Kupferfilme etwas erhöhen, was zu einem Sinken der $(1-p)l_0$ -Werte und ρ_0 -Werte führt /79/ (siehe Tab. 2 b).

Hingegen wachsen auf sauerstofffreien Siliziumeinkristallen im UHV epitaktische Filme auf, deren Schichtdickenabhängigkeit ab einer Schichtdicke von ca. 300 Å nur noch äußerst schwach ausgeprägt ist (Film Nr. 1 und 5 in Abb. 20 bzw. 21). - Mit dem Ausdruck epitaktisch werden hier und im folgenden Metallfilme bezeichnet, die im Vergleich zu einem perfekten Einkristall noch eine sehr geringe Anzahl von Gitterbaufehlern (Stapelfehler, Fehlstellen, Zwillinge etc.) enthalten können. - Die verbleibende geringe Schichtdickenabhängigkeit der epitaktischen Filme rührt vermutlich von der teilweise diffusen Streuung der Elektronen an den Siliziumatomen her, die sich auf der Grenzfläche Kupfer/Silizium befinden. Dies ist nicht verwunderlich, denn die Siliziumatome stellen für die Elektronen Streuzentren dar, die ähnlich wie adsorbierte Gasteilchen wirken. Streuung an inneren Grenzflächen kann wegen des sehr hohen Ordnungsgrades der epitaktischen Filme weitgehend ausgeschlossen werden. Die niedrigen ρ_0 -Werte, die nur um etwa 10 - 15 % über dem Wert des kompakten Kupfers liegen, weisen ebenfalls auf einen störungsfreien Film hin. Durch Vergleich mit dem l_0 -Wert des kompakten Materials (387 Å) läßt sich für die epitaktischen Filme ein Wert für den Reflexionsparameter p um 0,8 angeben. In der Literatur sind an epitaktischen Kupferfilmen bislang nur Messungen des Halleffekts durchgeführt worden. /80/

Wird der Siliziumeinkristall nur bei ca. 850 °C gegläht, so bildet sich auf der noch teilweise mit Sauerstoff behafteten Oberfläche ein Film (Nr. 6), dessen Ordnungsgrad einen Übergang von epitaktischer zu polykristalliner Struktur darstellt. Wird der Siliziumeinkristall nicht gegläht, wächst ein polykristalliner Film ohne merkliche Vorzugsorientierung auf. Der abnehmende Ordnungsgrad verursacht ein starkes Ansteigen der Parameter $(1-p)l_0$ und ρ_0 von Film Nr. 1 und 5 zu Film Nr. 6 und 2. Versucht man gemäß der F.S.-Theorie diese Werte zu deuten, so ist dies formal nur noch bei dem geordneten Film Nr. 6 möglich, wenn p als 0,2 angenommen wird. Für den polykristallinen Film Nr. 2 würde zur Anpassung des $(1-p)l_0$ -Wertes an den l_0 -Wert von 387 Å bereits ein negatives p benötigt.

Doch bleibt auch beim Vergleich der Filme Nr. 1 und 5 mit Film Nr. 6 die Änderung des Reflexionsparameters von 0,8 auf 0,2 unverstänlich, denn durch das unterschiedliche Glühen des Silizium-einkristalls bei 850 °C bzw. 950 °C sollten sich, was die äußeren Kristallitgrenzflächen betrifft, nur die Bedingungen am Übergang Kupfer/Silizium geändert haben, wobei an dieser Grenzfläche auch bei epitaktischen Filmen bereits schon teilweise diffuse Streuung angenommen werden muß. Die Annahme völlig diffuser Streuung an dieser Grenzfläche für den Film Nr. 6 kann nur eine Änderung des p-Wertes von allenfalls 0,4 erklären. Eine Änderung des Streumechanismus an der äußeren Grenzfläche Film/Vakuum erscheint sehr unwahrscheinlich, denn beide Filme Nr. 1 bzw. Nr. 5 und Nr. 6 sind im UHV aufgedampft worden. Daher kann eine Gasbelegung der Oberfläche nicht stattgefunden haben. (Die im UHV vorhandenen Festgase CO, N₂ und H₂ adsorbieren bei Raumtemperatur ohnehin nicht auf Kupferfilmen.) Somit kann eine Erklärung der geschilderten Diskrepanzen nur gegeben werden, wenn gleichzeitig die Elektronenstreuung an den inneren Kristallitgrenzen mit berücksichtigt wird. Man hätte sich vorzustellen, daß der Film Nr. 6 zusätzliche Korngrenzen und Stapelfehler enthält, die eine Erhöhung des p-Wertes vortäuschen.

Weitere Hinweise auf die Bedeutung der Streuung an inneren Kristallitgrenzen liefert die Belegung mit Sauerstoff. In Abb. 24 b ist der relative Anstieg des spezifischen Widerstandes $\Delta\rho/\rho$ des Films Nr. 2 gegen den Gesamtdruck bei sukzessivem Einlaß von Luft aufgetragen. Bis zum Kurvenminimum bei 10^{-2} Torr läßt sich der Kurvenverlauf mit dem aus vielen Chemisorptionssystemen (z.B. Ni/CO) bekannten Verlauf der Widerstandsänderung bei fortschreitender Belegung vergleichen. Die ab 10^{-2} Torr stattfindende weitere Erhöhung des Widerstandes kann als partielle Oxidation einiger Oberflächenlagen bei hohem Sauerstoffdruck gedeutet werden. Die Gesamtänderung des Widerstandes des 1040 Å dicken Films beträgt immerhin + 3,2 %, bei einem 2240 Å dicken Film noch + 2,4 %. Bei den unter hohem Druck ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) aufgedampften Filmen Nr. 8 ($d = 1860$ Å) und Nr. 4 ($d = 2037$ Å) erhöht sich der Widerstand nach dem Belüften nur um 0,9 - 1,0 %, wobei der Anstieg erst bei Drucken über 10^{-2} Torr einsetzt. Diese Filme unterliegen nur noch der partiellen Oxidation, während ihre Oberfläche bereits vor dem Belüften mit Sauerstoff belegt ist. Beim Film Nr. 2 kann der Anstieg bis zum Maximum bei etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Torr (Abb. 24 b) also nur

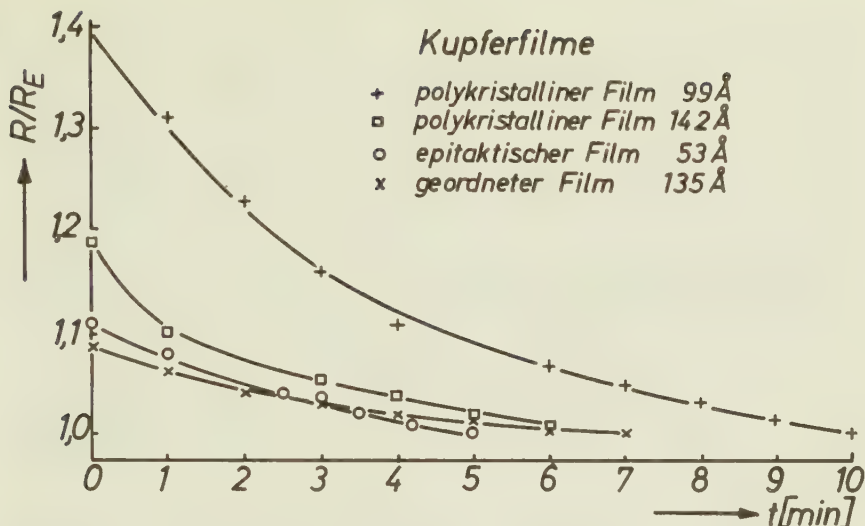


Abb. 24 a: Zeitlicher Verlauf des Nachtemperns von Kupferfilmen (bezogen auf R_E , den Endwiderstand)

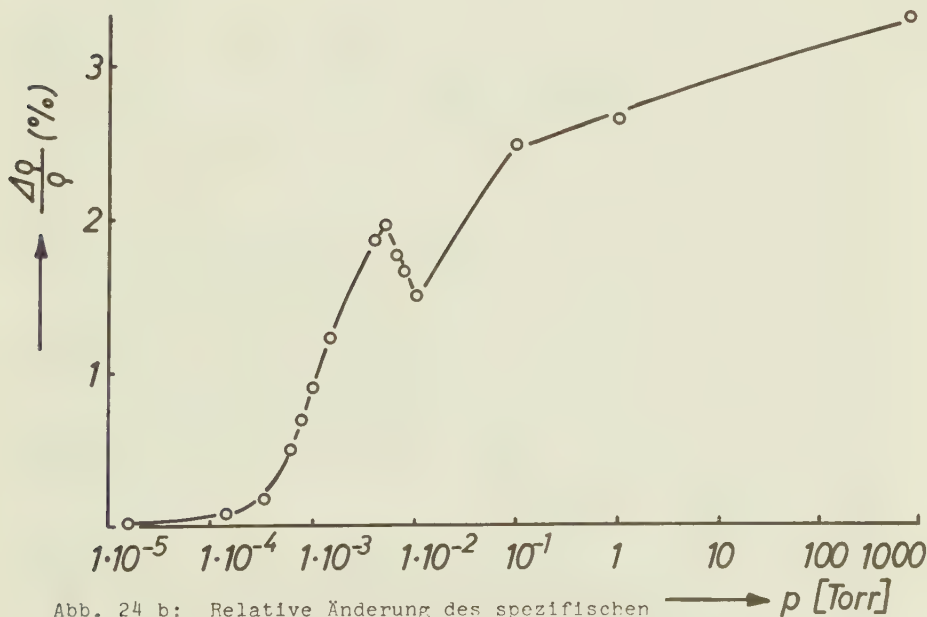


Abb. 24 b: Relative Änderung des spezifischen Widerstandes eines polykristallinen Kupferfilms ($d = 1040 \text{ Å}$) bei Belüften mit Luft

dadurch erklärt werden, daß infolge der Sauerstoffadsorption auf der Filmoberfläche sich der Anteil der spiegelnd reflektierten Elektronen und damit der p-Faktor erniedrigt. Diese Annahme hat sich auch schon bei der Deutung der elektrischen Eigenschaften einer Reihe von Chemisorptionssystemen weitgehend bewährt /81/.

An Kupferfilmen, die auf völlig gleiche Weise hergestellt werden, lassen sich mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen (LEED) unmittelbare Angaben über den Ordnungsgrad in den Filmen erhalten. Aus den Beugungsdiagrammen geht hervor, daß die epitaktischen Filme, für die besonders kleine $(1-p)l_o$ -Werte bzw. p_o -Werte gefunden werden (Film Nr. 1 und 5 in Tab. 2 a), sich durch auffallend scharfe LEED-Reflexe auszeichnen /74/. Beim Übergang auf polykristalline Filmstrukturen (Film Nr. 6) nimmt die Verbreiterung der LEED-Reflexe stark zu. Offensichtlich besteht also eine eindeutige Korrelation zwischen den aus den elektrischen und den Beugungsversuchen erhaltenen Strukturdaten.

Aus früheren Arbeiten auf Glasunterlagen /82,83/ ist bekannt, daß Metallfilme, die bei der gleichen Temperatur aufgedampft und untersucht werden, zum Nachtempern neigen. Hierunter versteht man die Erscheinung, daß sich der Widerstand ohne Temperaturerhöhung mit der Zeit noch merklich verändert. Die zeitliche Änderung des Widerstandes für das Nachtempern sehr dünner Kupferfilme ist in Abb. 24 a dargestellt. Der epitaktische Film mit $d = 53 \text{ \AA}$ zeigt ein nur geringes Nachtempern. Bei polykristallinen Filmen ist die Widerstandsänderung etwas größer, besonders bei dem dünnsten Film ($d = 99 \text{ \AA}$). Ein merkliches Nachtempern bei Schichtdicken über $250 \text{ \AA}$ kann nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man die Ergebnisse von Wiebauer berücksichtigt /79/. Dieser Autor findet, daß die Temperung vergleichbarer Kupferfilme hauptsächlich zwischen 200 und 300 K stattfindet. Auch durch röntgenographische Untersuchungen an Kupferfilmen kann kein struktureller Unterschied zwischen bei 295 K und 495 K getemperten Filmen festgestellt werden /67/.

Nach Ansicht vieler Autoren /84,85/ wird die Struktur eines Films durch die ersten Stadien des Wachstums weitgehend festgelegt. Daher ist es von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit auch das Schichtwachstum bei extrem kleinen Schichtdicken im Bereich weniger Atomlagen zu untersuchen. Die zu Beginn des Aufdampfens

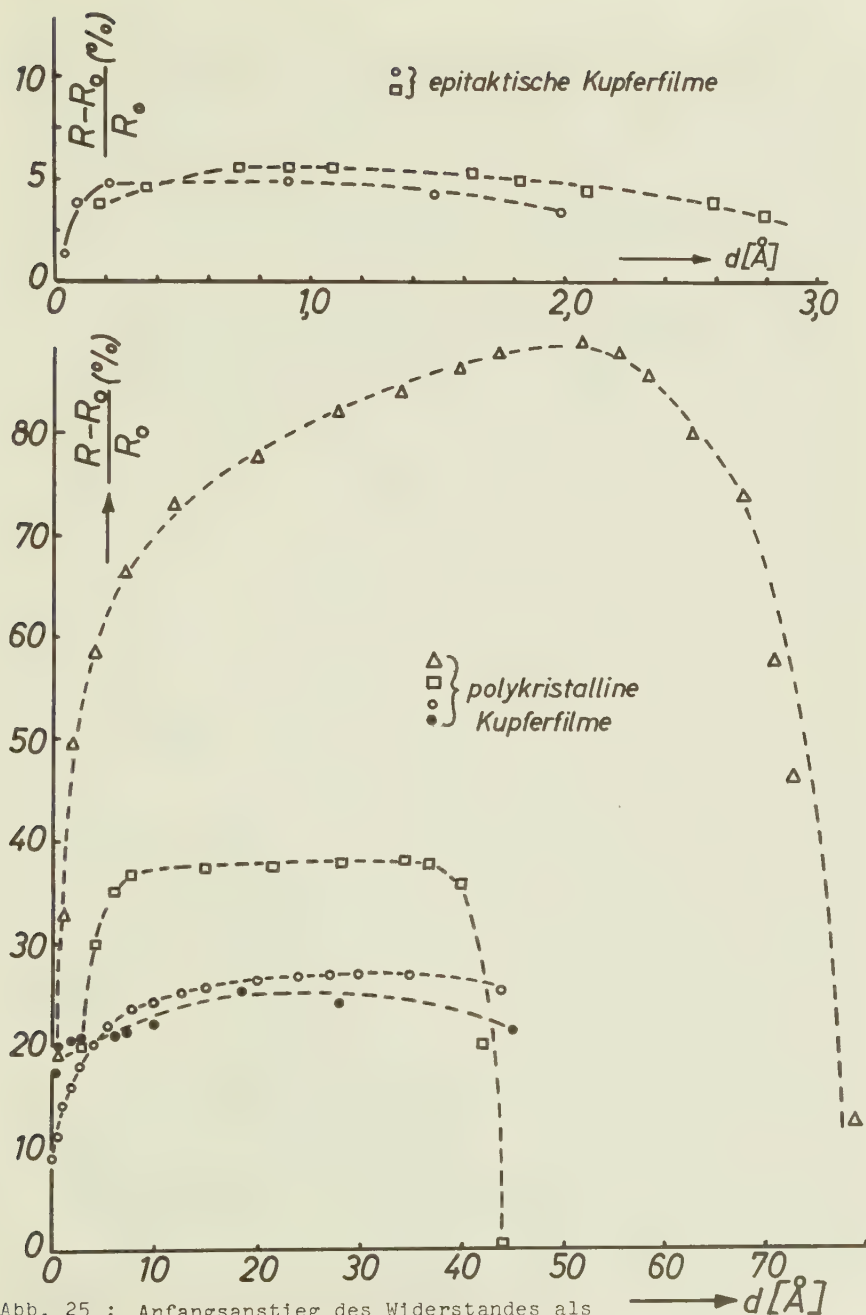


Abb. 25 : Anfangsanstieg des Widerstandes als Funktion der Schichtdicke. Erläuterungen siehe Text

auftretende relative Widerstandserhöhung ist in Abb. 25 für einige repräsentative Beispiele gegen die Schichtdicke aufgetragen. Man beobachtet anfangs stets einen Widerstandsanstieg. Während dieser für polykristalline Filme auf nicht geölhten Trägern recht groß ist und sich über einen Schichtdickenbereich von 0 bis maximal 50 Å erstreckt, ist die entsprechende Änderung bei epitaktischen Filmen wesentlich kleiner und vollzieht sich bis zu einer Schichtdicke von nur 2 Å.

Zur Deutung muß man berücksichtigen, daß die mit Bor dotierten Siliziumeinkristalle löcherleitend sind (p-Halbleiter). Auftreffende Metallatome geben Elektronen an den Halbleiter ab, neutralisieren die Defektelektronen und führen dadurch zu einem Widerstandsanstieg. Bilden sich durch Zusammenwachsen der Kristallite erste Strombahnen aus, beginnt der Widerstand steil abzufallen. Polykristalline Filme wachsen als annähernd würfelförmige, voneinander isolierte Kristallite auf, die erst bei einer großen Schichtdicke untereinander Kontakt bekommen. Da sich dann gleichzeitig sehr viele Leitungsbahnen ausbilden, kommt es ab einer bestimmten Schichtdicke zu dem gemessenen, außerordentlich steilen Abfall des Widerstandes. Epitaktische Filme bilden schon bei wesentlich geringeren Schichtdicken eine teilweise kontinuierliche Schicht aus, die den beobachteten Widerstandsabfall verursacht. Diese Aussagen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit LEED- und Augermessungen. /74/

Der steile Widerstandsabfall erstreckt sich bis zu Schichtdicken von etwa 250 Å. Man ersieht aus Abb. 22 und 23, daß bei Schichtdicken unter 250 Å die Messpunkte aller Kupferfilme zunehmend von der eingezeichneten Geraden abweichen, was bedeutet, daß der spezifische Widerstand ab etwa 250 Å steiler ansteigt als es nach Gl. (4) (F.S.-Theorie) oder Gl. (16) (Streuhypothese) zu erwarten ist. Diese Abweichungen treten bei allen in dieser Arbeit untersuchten Metallfilmen auf und sind auch in der Literatur häufig beobachtet worden /79,18,90/. Die Abweichungen lassen sich auf die im Kapitel C 6. beschriebene makroskopische Rauigkeit zurückführen. Für eine quantitative Diskussion an Hand mehrerer Beispiele sei auf Kapitel D 3.6. verwiesen. Die Abweichung von der Geraden in Abb. 22 verläuft für polykristalline und epitaktische Filme etwas unterschiedlich. Polykristalline Filme beginnen ab etwa 100 Å vollständig aufzureißen. Unter 80 Å liegt kein zusammenhängender Film mehr vor. Für den epitaktischen Film Nr. 5 erfolgt

der steile Widerstandsanstieg (Abb. 22) erst unterhalb 50 Å.

Einen interessanten Sonderfall stellen die Abweichungen von den Geraden dar, die für den Film Nr. 7 und Nr. 8 in Abb. 23 eingezeichnet sind. Hier verlaufen die Messpunkte im Schichtdickenbereich 100 - 250 Å unterhalb der Geraden, um erst ab 100 Å bedingt durch die makroskopische Rauigkeit wiederum steil anzusteigen. Trotz ihrer polykristallinen Struktur reißen die Filme Nr. 7 und Nr. 8 erst bei Schichtdicken ab etwa 50 Å auf, ähnlich dem epitaktischen Film, im Gegensatz aber zu den polykristallinen Filmen auf nicht geglähten Trägern. Eine befriedigende Deutung dieses Effekts kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

3.2. Silber

Abb. 26 zeigt den Verlauf des spezifischen Widerstandes mit der Schichtdicke für vier Silberfilme, die als repräsentativ für die jeweils eingestellten Parameter "Ausheiztemperatur" des Siliziumträgers und Aufdampfdruck gelten können. Der durch Abänderung der beiden genannten Parameter verursachte unterschiedliche Ordnungsgrad der Filme schlägt sich deutlich in der Schichtdickenabhängigkeit nieder.

Zur Ermittlung der Konstanten $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ bzw. $(1-p)l_0$ und ρ_0 wird der Ausdruck ρd gemäß Gl. (5) bzw. Gl. (16) in Abb. 27 gegen die Schichtdicke aufgetragen. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, liegen die Messpunkte ab einer Schichtdicke oberhalb etwa 300 Å mit großer Genauigkeit auf einer Geraden. Die aus Achsenabschnitt und Steigung ermittelten Parameter sind in Tab. 3 zusammen mit Ergebnissen aus der Literatur aufgeführt. Mit diesen Parametern werden auch die in Abb. 26 eingezeichneten ausgezogenen Kurven mit Hilfe von Gl. (16) berechnet.

Der epitaktische Film Nr. 1 zeigt bei Schichtdicken oberhalb 300 Å praktisch keine Schichtdickenabhängigkeit mehr, was zusammen mit dem niedrigen ρ_0 -Wert von 1,74 $\mu\Omega\text{cm}$ (ca. 10 % über dem Wert des kompakten Materials von 1,6 $\mu\Omega\text{cm}$ vergleiche Tab. 3) für eine sehr geordnete Filmstruktur spricht. Untersuchungen mit Hilfe von LEED bestätigen, daß in diesem Fall eine weitgehend einkristalline Struktur vorliegt /74/, was auch mit röntgenographischen Untersuchungen nachgewiesen worden ist /89/.

Da innere Kristallitgrenzflächen verschwunden sind und da aus Adsorptionsversuchen /28/ gefolgert werden kann, daß die Leitungselektronen an der Grenzfläche Film/Vakuum weitgehend spiegelnd reflektiert werden, kann die noch verbleibende geringe Schichtdickenabhängigkeit nur auf teilweise diffuse Streuung der Elektronen an der Grenzfläche Film/Silizium zurückgeführt werden. Die an dieser Grenzfläche befindlichen Siliziumatome sollten in ähnlicher Weise als Streuzentren wirken wie adsorbierte Gasteilchen.

Ist die Bedingung für eine sauerstofffreie Siliziumoberfläche nur teilweise erfüllt, besitzt der aufgedampfte Film eine etwas stärkere Fehlordnung (Film Nr. 2). Die jetzt vorhandenen inneren Kristallitgrenzen bewirken eine zusätzliche Streuung der Elektronen an den inneren Grenzflächen; hierdurch steigt der $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ -Wert von 30 auf 105 Å an. Der ρ_0 -Wert ändert sich indes nur geringfügig.

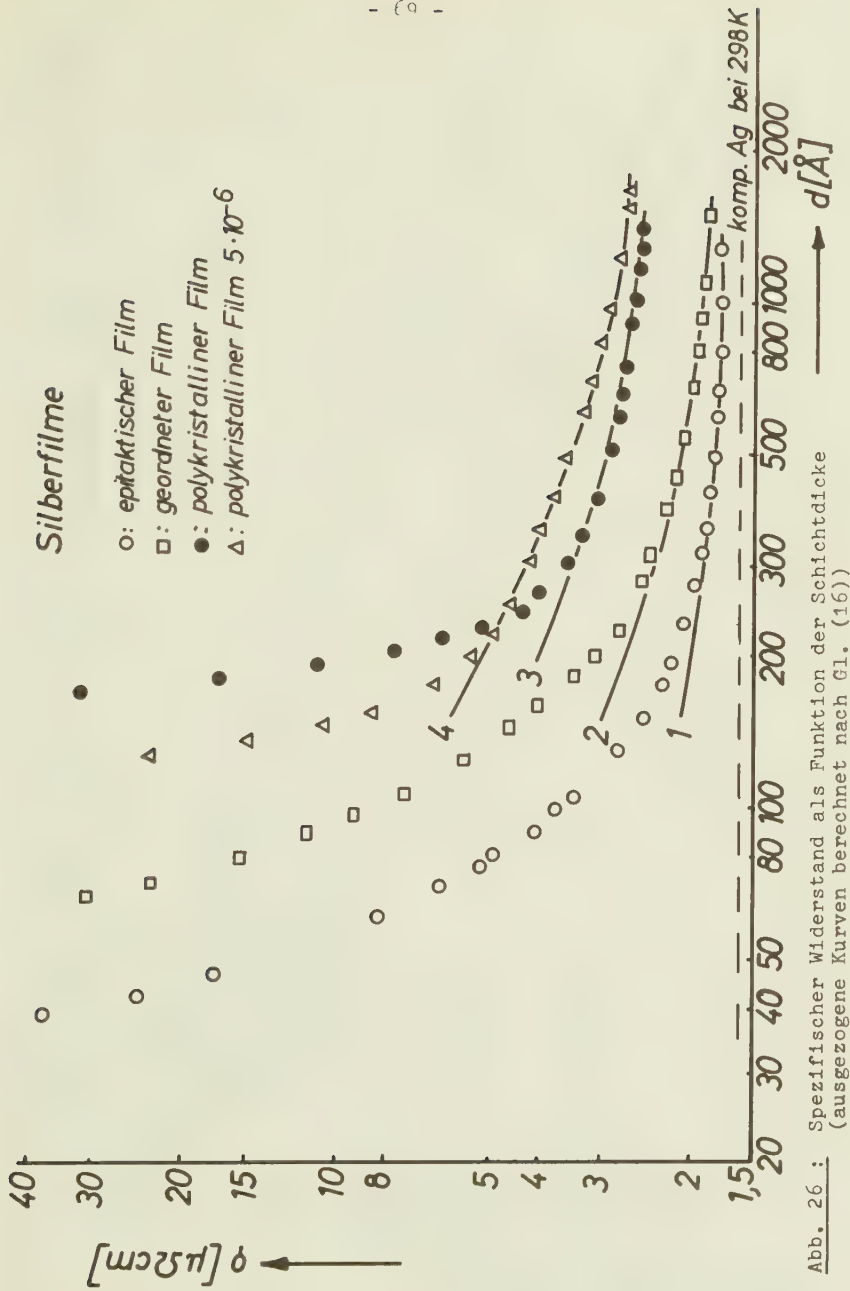


Abb. 26 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke (ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (16))

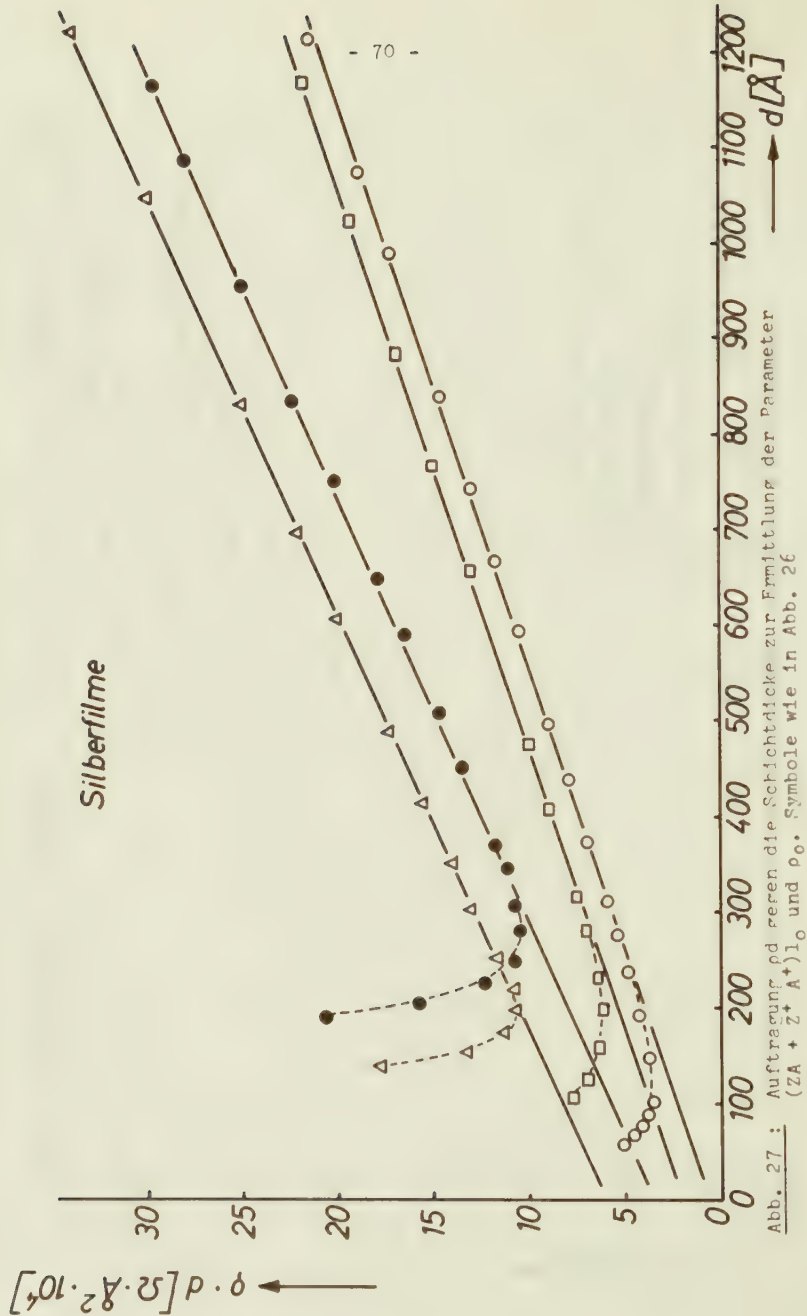


Abb. 27 :

Auftragung und Referenz der Schichtdicke zur Ermittlung der Parameter $(ZA + Z^+ A^+) l_0$ und ρ_0 . Symbole wie in Abb. 26

Tab. 3 : Silberfilme (eigene Messung)

Nr. in Abb.	Ordnungsgrad	Ausheiztemp. °C	Druck Torr	$(ZA + Z^+ A^+) l_0$ Å	$(1-p) l_0$ Å	ρ_0 μg/cm
1	epitaktisch	>900	UHV	30	70	1,74
2	geordnet	≈880	UHV	105	240	1,77
3	polykristallin	300	UHV	155	356	2,26
4	polykristallin	300	$5 \cdot 10^{-6}$	235	540	2,33
reines polykristallines Silber						1,60
Literaturangaben:						
Autor	Zitat	$(1-p) l_0$	ρ_0	Bemerkungen		
J. Gouault	/86/	560 460	1,48 1,78	MT = 273 K MT = 323 K		
F.W. Reynolds, G.R.Stillwell	/77/	520	-	MT = 298 K		
S.H. Reichmann, C.D'Antonio	/64/	890 705	1,61 1,78	getemperte Filme, MT = 300 K nicht getemperte Filme		
D.C. Larson, B.T. Boiko	/87/	31μ	-	p = 0,5, MT = 4,2 K, an Luft gemessen, Einkristallfilme auf Glimmer.		
V.P. Duggal, V.P.Nagpal	/88/			p = 0,5, auf Glimmer bei erhöhter Temperatur aufgedampft.		

Die Struktur innerhalb der einzelnen Kristallite bleibt also weitgehend störungsfrei. Ein weiterer Grund für die Steigerung des $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ -Wertes auf das Dreifache könnte - analog der Argumentation beim Kupfer - darin gesehen werden, daß die Elektronenstreuung am Übergang Film/Silizium auf Grund des jetzt vorhandenen Sauerstoffs einen größeren diffusen Anteil aufweist.

Auf Trägern, die vor dem Bedampfen keinerlei Heizbehandlung unterworfen worden sind, die also noch völlig mit Sauerstoff bedeckt sind, entstehen polykristalline Filme (Nr. 3), deren Ordnungsgrad noch weiter abgenommen hat. Neben einer vermehrten Streuung an inneren Grenzflächen (der $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ -Wert steigt auf 155 Å) tritt verstärkt die schichtdickenunabhängige Streuung an Gitterfehlern innerhalb der Kristallite, wodurch auch der ρ_0 -Wert ansteigt (siehe Tab. 3).

Interessanterweise stimmt für den polykristallinen Film (Nr. 4) der aus der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bestimmte $(1-p)l_0$ -Wert sehr gut mit dem aus dem Modell des freien Elektronengases errechneten Wert für l_0 von 523 Å überein, wenn der Reflexionsparameter $p = 0$ gesetzt wird, d.h. wenn diffuse Streuung an den äußeren Kristallitgrenzflächen angenommen wird. Da Struktur und Ordnungsgrad polykristalliner Metallfilme auf Glas und auf nicht geglähten Siliziumeinkristallen vergleichbar sind, verwundert es nicht, daß für viele polykristalline, auf Glas aufgedampfte Metallfilme in der Literatur eine Deutung des Ergebnisses vorwiegend mit Hilfe der F.S.-Theorie und der Annahme $p = 0$ vorgenommen worden ist. /90,91,92,93/

Andere Autoren beobachten bei Silberfilmen, die ebenfalls bei einem Aufdampfdruck von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr gearbeitet haben /64/, außerordentlich hohe $(1-p)l_0$ -Werte, was mittels der F.S.-Theorie überhaupt nicht mehr gedeutet werden kann. Dieser Unterschied im Ergebnis zu Film Nr. 4 könnte seine Ursache in der hohen Aufdampfgeschwindigkeit (20 - 40 Å/sec) haben, mit der die Autoren /64/ ihre Filme hergestellt haben.

Hingegen ist in der vorliegenden Arbeit der Anstieg der Parameter $(1-p)l_0$ und ρ_0 , bedingt durch den erhöhten Aufdampfdruck, für Silber deutlich geringer als für Kupfer (vergleiche Tab. 2 a).

Insbesondere der nur geringfügige Anstieg des ρ_0 -Wertes von 2,26 $\mu\Omega\text{cm}$ (Film Nr. 3) auf 2,33 (Film Nr. 4) legt den Schluß nahe, daß bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr Luft nur wenig Sauerstoff auf Silber adsorbiert wird und daher nur wenig Sauerstoff in das

Kristallitinnere eingebaut werden kann. Daß der Sauerstoff bei Raumtemperatur auf Silber nur verhältnismäßig schlecht adsorbiert wird, geht auch aus der relativen Widerstandsänderung hervor, die am Film Nr. 1 ($d = 1287 \text{ \AA}$) während des Einlasses von Luft beobachtet werden kann. Der Widerstandsanstieg beträgt zwar $+ 2,8 \%$, doch setzt diese Erhöhung erst bei einem Druck über 10^{-3} Torr ein. Dies steht auch im Einklang mit volumetrischen Messungen, nach denen ein polykristalliner Silberfilm bei Sauerstoffdrücken $< 10^{-3}$ Torr zu weniger als 1% mit O_2 belegt ist und der Haftkoeffizient von O_2 nur 10^{-5} beträgt /94/.

Rovida et al. untersuchen die Adsorption von Sauerstoff auf Silbereinkristallflächen. Sie beobachten bei Drücken von 10^{-5} bis 10^{-6} Torr keine Änderung des LEED-Bildes auf Ag (110) - und Ag (111) -flächen und nur eine sehr geringe Änderung des Elektronenaustrittspotentials. Deutliche Hinweise auf die Adsorption des Sauerstoffes treten erst bei Drücken über 10^{-3} Torr und Temperaturen über 100°C auf /95/.

Analog zum Kupfer lassen sich weitere Charakteristika der Widerstandskurve wie Anfangsanstieg, steiler Abfall etc. unter dem Gesichtspunkt der Struktur und des Ordnungsgrades der Silberfilme diskutieren.

So erstreckt sich der Anfangsanstieg der polykristallinen Filme von null bis $60 \text{ \AA}$. Für den Film Nr. 4 ist in Abb. 28 der relative Widerstandsanstieg zu Beginn des Filmwachstums gegen die Schichtdicke aufgetragen. Das Widerstandsmaximum von $+ 15 \%$ wird bei $60 \text{ \AA}$ erreicht. Der steile Widerstandsabfall beginnt jedoch erst bei $90 \text{ \AA}$. Dagegen wird bei epitaktischen Filmen ein Widerstandsmaximum von 4 bis 7% bereits bei etwa $1 \text{ \AA}$ erreicht. (In diesem Fall ist wegen der begrenzten Anzeigegenauigkeit des verwendeten Schichtdickenmessgerätes eine Auftragung gegen die Schichtdicke nicht möglich.) Der steile Abfall beginnt hier bei einer Schichtdicke von 20 bis $30 \text{ \AA}$. Eine Deutung gelingt wieder unter der Annahme, daß die Silberatome Elektronen an den Halbleiter abgeben und so die Defektelektronen des p-leitenden Siliziums neutralisieren.

Während die polykristallinen Filme als etwa gleichgroße, würfelförmige Kristallite aufwachsen, die sich bei einer großen Schichtdicke plötzlich alle gleichzeitig berühren und den außerordentlich steilen Widerstandsabfall hervorrufen, beginnen epitaktische Filme

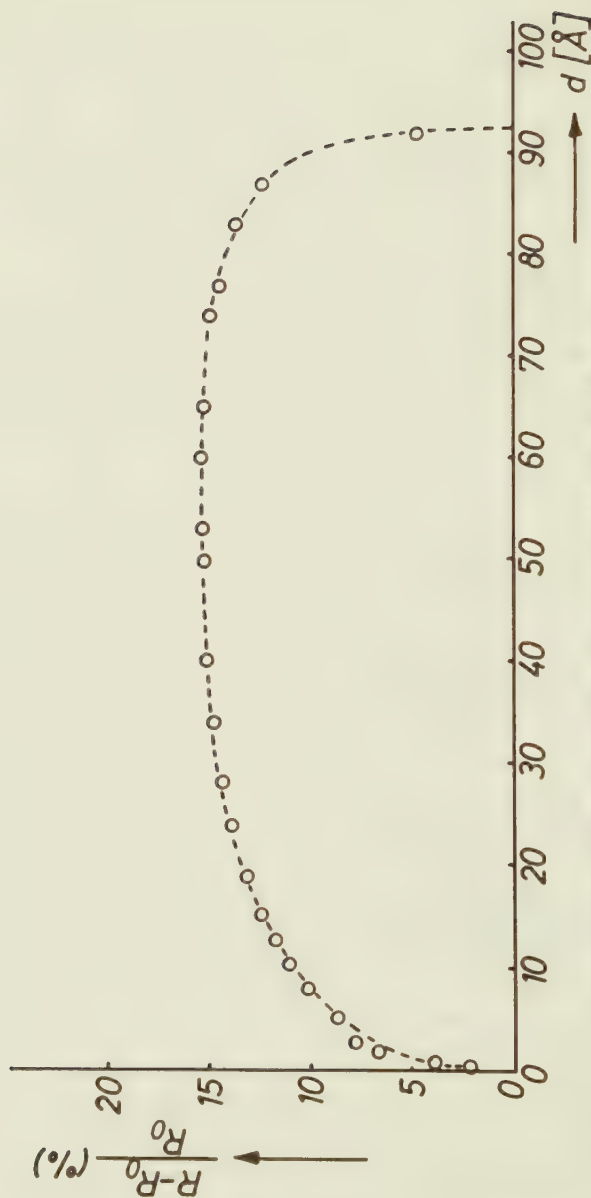


Abb. 28 : Anfangsanstieg des relativen Widerstandes R/R_0 aufgetragen gegen die Schichtdicke für einen polykristallinen Silberfilm
 R_0 ist der Widerstand bei $d = 0$

bereits bei einer wesentlich kleineren Schichtdicke mit der Ausbildung leitender Strombahnen, was auf ein mehr schichtenähnliches Aufwachsen hindeutet.

Je geordneter die Filmstruktur, desto früher wächst eine teilweise zusammenhängende Schicht auf. Wie Abb. 26 zu entnehmen ist, erreicht der epitaktische Film Nr. 1 einen spezifischen Widerstand von $20 \mu\Omega\text{cm}$ bereits bei $45 \text{ \AA}$, der geordnete Film Nr. 2 bei $72 \text{ \AA}$, der polykristalline Film Nr. 4 bei $130 \text{ \AA}$ und der polykristalline Film Nr. 3 erst bei $175 \text{ \AA}$. Die Steilheit der Widerstandskurven bei dünnen Schichten nimmt ebenfalls in dieser Reihenfolge zu. Interessant ist der Unterschied zwischen Film Nr. 3 und Nr. 4 (Abb. 26). Noch deutlicher als beim Kupfer (Abb. 20) führt der erhöhte Aufdampfdruck zu einem früheren Zusammenwachsen der Kristallite.

Außerdem verhalten sich epitaktische Filme so, als ob bei ihnen die Oberflächentopographie weniger ausgeprägt ist als bei den polykristallinen Filmen. Das geht in der Geradenauftragung in Abb. 27 aus den nur verhältnismäßig flachen Abweichungen bei kleinen Schichtdicken deutlich hervor.

3.3. Gold

Der spezifische Widerstand als Funktion der Schichtdicke ist für drei verschiedene Goldfilme in Abb. 29 aufgetragen. Der polykristalline Film Nr. 1 entsteht im UHV auf einem nicht geätzten Siliziumeinkristall. Film Nr. 2 wird auf einen über 900 °C geätzten Kristall aufgedampft. Um den Film Nr. 3 zu erhalten, muß der Siliziumeinkristall zuvor mit sehr geringen Mengen Gold dotiert werden. Dies kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen:

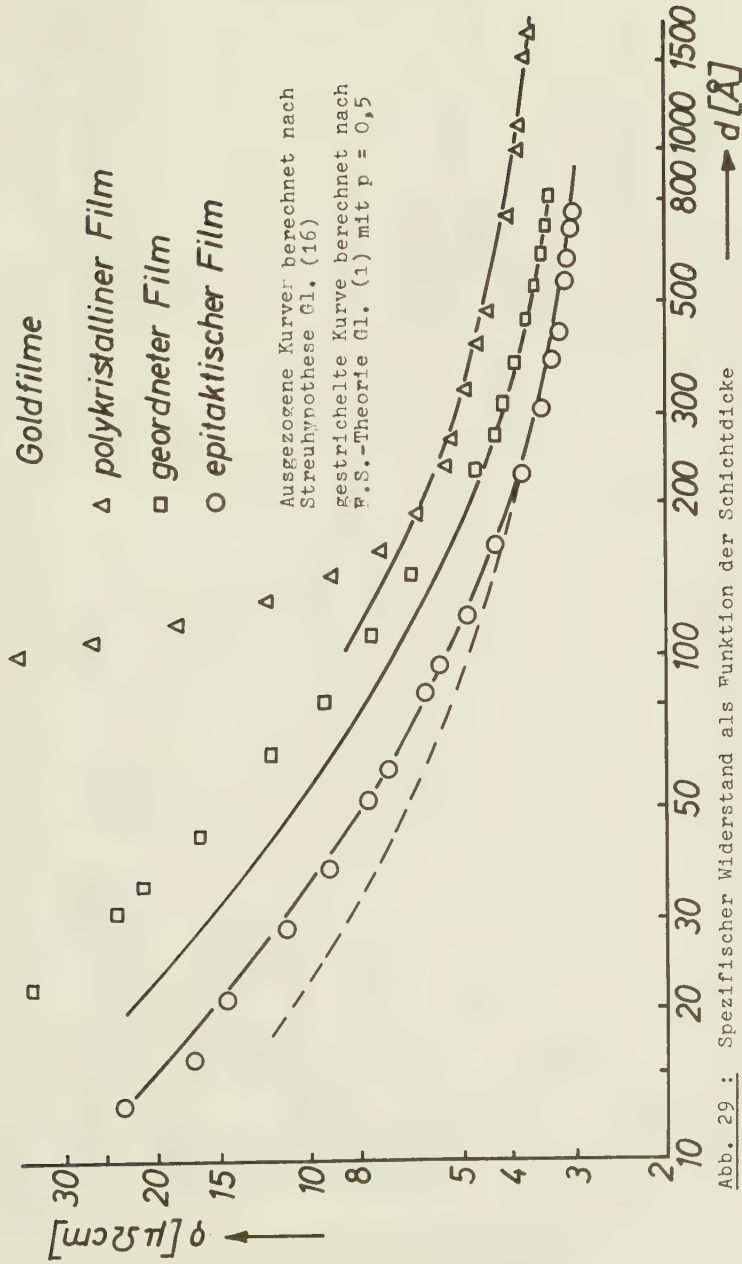
- a) Der Siliziumträger wird wie üblich über 900 °C geätzt, dann ein Goldfilm von etwa 500 bis 700 Å aufgedampft, und dieser so bedampfte Siliziumträger wird nochmals über 900 °C geätzt.
- b) Auf den glühenden Siliziumkristall wird etwa 100 bis 200 Å Gold aufgedampft.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entsteht dann bei erneutem Aufdampfen von Gold der Film Nr. 3.

Zur Ermittlung der Parameter $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ bzw. $(1-p)l_0$ und ρ_0 wird in Abb. 30 wiederum das Produkt ρd gegen die Schichtdicke aufgetragen, was eine Gerade ergeben muß. Die dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden entnommenen Parameterwerte sind in Tab. 4 mit den in der Literatur gefundenen Werten zusammengestellt.

Der polykristalline Goldfilm (Nr. 1 in Abb. 29) zeigt den für diesen Ordnungsgrad typischen Verlauf des spezifischen Widerstandes. Der bei 95 Å einsetzende steile Widerstandsabfall, der durch Beginn einer kontinuierlichen Schichtbildung verursacht wird, erfolgt ähnlich auch für entsprechende Kupferfilme. Die für diesen Film gefundenen Werte für $(1-p)l_0$ und ρ_0 fügen sich gut in die aus der Literatur entnommenen Daten für polykristalline Filme ein. (siehe Tab. 4) Auch hier dürfte ganz analog zu Silber- und Kupferfilmen die Streuung an den inneren Kristallitgrenzflächen überwiegen.

Der Schichtdickenverlauf des Widerstandes für Film Nr. 2 und noch mehr für Film Nr. 3 unterscheidet sich von dem des Filmes Nr. 1 hingegen beträchtlich. Für den auf golddotiertes Silizium aufgedampften Film Nr. 3 erfüllt die in Abb. 29 ausgezogene und mit den Parametern aus Tab. 4 nach Gl. (16) berechnete Kurve die Messpunkte bis zu einer Schichtdicke von weniger als 10 Å (vergleiche dazu auch Abb. 30). Dies kann nur so gedeutet werden, daß auch bei sehr geringen Schichtdicken keine makroskopische Rauigkeit mehr vorhanden ist, sondern daß ab 10 Å ein planparalleler und weitgehend kontinuierlicher Goldfilm vorliegt. Ein durch Aufreißen



Goldfilme

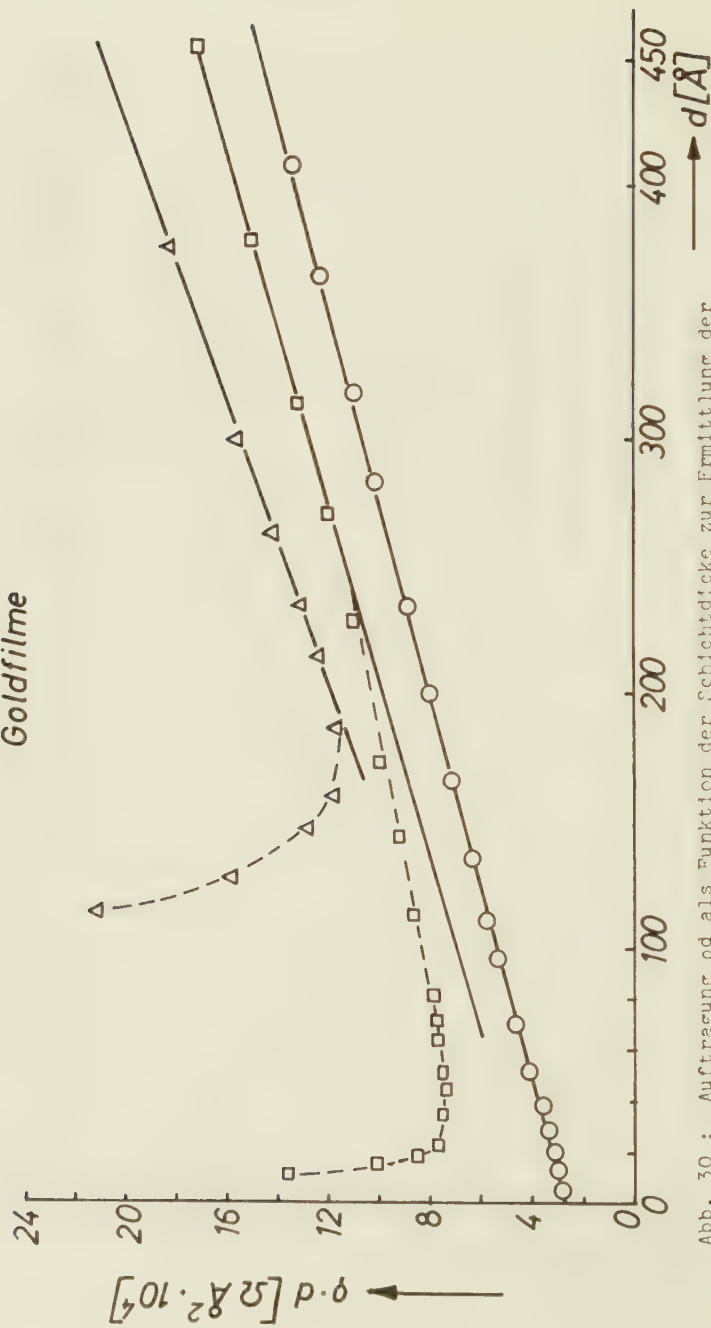


Abb. 30 : Auftragung $\rho \cdot d$ als Funktion der Schichtdicke zur Ermittlung der Parameter $(1-p)_1$ bzw. $(ZA + Z^+ A^+)_{10}$ und ρ_0 . Symbole wie in Abb. 29

Tab. 4 : Goldfilme (eigene Messung)

Film Nr.	Ordnungsgrad	Ausheiztemp. °C	Druck Torr	$(Z A + Z^+ A^+) \rho_A$	$(1-p) \rho_O$	ρ_O µ/cm
1	polykristallin	300	UHV	180	400	3,35
2	geordnet	>900	UHV	170	380	2,85
3	epitaktisch	>1000	UHV	96	220	0,4 2,76
4	epitaktisch	ca. 900	UHV	130	300	0,2 2,93
reines kompaktes Gold						2,21 (292 K)

Literaturdaten:

Autor	Zitat	$(1-p) \rho_O$	p	ρ_O	Bemerkungen
K.L. Chopra	/98,99/	400 280	0,8	2,6	epitaktische Filme auf Glimmer polykrist. Filme auf Glimmer polykrist. Filme auf Nb_2O_3
J.P. Chauvineau, C.Pariset	/100/	400	0,85	2,48 3,03	Filme getempert MT = 292 K Filme nicht getempert
A.v. Bassewitz	/101/	400	3,47		ungetemperte Filme
M.S.P. Lucas	/102/	400	0,9		ungetemperte Filme (295 K) getemperte Filme auf Bi_2O_3
A.E. Ennos	/103/	390-460	0,9	2,50	Filme bei 350 °C an Luft getempert
B.D. Vuong	/104/	310	0	4,00	mit Schichtdickenkorrektur von 26 Å
E. Kramp	/105/	420	2,25	MT = 295 K	
H.G. Kadereit	/106/		0,88	3,90	Filme durch Kathodenzerstäubung
E.J. Gilham, J.S. Preston	/107/				

des Films verursachter steiler Widerstandsanstieg, wie er selbst bei den am besten geordneten Kupfer- und Silberfilmen beobachtet wird, kann für den Film Nr. 3 nicht nachgewiesen werden.

Beim Film Nr. 2 macht sich die makroskopische Rauigkeit noch etwas bemerkbar. Wie aus Abb. 30 ersichtlich ist, beginnen geringfügige Abweichungen von der Geraden beim Film Nr. 2 bereits ab etwa 200 Å, ganz ähnlich wie bei epitaktischen Kupfer- und Silberfilmen. Der das vollständige Aufreißen des Films charakterisierende steile Widerstandsanstieg findet hingegen erst bei Schichtdicken ab 20 Å statt. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleitete Deutung, daß bereits unter 20 Å auf dotiertem Silizium ein homogener Goldfilm mit hohem Ordnungsgrad vorliegt, wird durch dieser Arbeit parallel laufende röntgenographische Untersuchungen /96/ an Goldfilmen auf identisch dotierten Siliziumeinkristallen voll und ganz bestätigt. So tritt bereits bei einem 45 Å dicken Goldfilm ein Röntgenreflex von einer Intensität auf, die nur durch einen homogenen Film mit hohem Ordnungsgrad erklärt werden kann. Aus Satellitenpeaks kann man schließen, daß dieser Film eine außergewöhnliche Planparallelität aufweist.

Für die auf nicht dotierte, aber bei 900 °C ausgeheizte Träger aufgedampften Goldfilme (Nr. 2) ist der Ordnungsgrad deutlich geringer; die Planparallelität läßt sich nicht mehr nachweisen. Der Film Nr. 1 weist auch im Röntgenbild eine eindeutig polykristalline Struktur auf.

Interessant ist ferner der Vergleich mit LEED-Untersuchungen, die von Geiger /97/ an einem (in gleicher Weise dotierten) Goldfilm ausgeführt worden sind. Danach scheint die Filmoberfläche stärker gestört zu sein als im Fall der epitaktischen Kupfer- und Silberfilme, was sich in einer deutlichen Verbreiterung und Schwächung der LEED-Reflexe bemerkbar macht. Offensichtlich weist der Film trotz der ausgezeichneten Planparallelität an der Oberfläche gegenüber dem Inneren zusätzliche Störungen auf. In diesem Zusammenhang ist ein Vergleich des in Tab. 4 eingetragenen $(1-p)l_0$ - bzw. ρ_0 -Wertes (Film Nr. 3) mit Literaturdaten interessant. Der $(1-p)$ -Wert ergibt sich zu 0,6, der ρ_0 -Wert liegt noch ca. 30 % über dem des kompakten Materials. Beide Werte liegen eindeutig höher als im Falle der epitaktischen Kupfer- und Silberfilme und auch höher als diejenigen Werte, die von anderen Autoren (Tab. 4) angegeben worden sind.

So findet Chopra /98/ für bei 300°C auf Glimmer aufgedampfte epi-

taktische Filme einen Wert für $(1-p)$ von ca. 0,2 und einen ρ_0 -Wert, der praktisch mit dem kompakten Material identisch ist. Andere Angaben /102,103/ über einen Wert von $(1-p) = 0,1$ scheinen allerdings auf Grund der experimentellen Bedingungen schlecht vergleichbar. So dampft beispielsweise Ennos /103/ bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr seine Goldfilme auf Trägerschichten von Bi_2O_3 auf, tempert bei 350°C an der Luft und erhält Schichten, die bis herab zu $60 \text{ \AA}$ einen konstanten Widerstand aufweisen, der fast dem des kompakten Materials entspricht. Bassewitz /101/ hingegen findet für auf die gleichen Trägerschichten aufgedampfte und bei 340°C getemperte Filme schon ein $(1-p)$ von 0,72. Insbesondere ältere Arbeiten ergeben wegen der sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen und einer ungenauen Schichtdickenbestimmung ein widersprüchliches Bild /98,99,101,102,103,107/.

Doch worauf ist nun die stärkere Störung der Oberfläche bei den Goldfilmen zurückzuführen? Eine Verunreinigung der Oberfläche mit adsorbierten Restgasen kann im Falle des Goldes ausgeschlossen werden, da Goldfilme selbst Sauerstoff bei Raumtemperatur nicht merklich adsorbieren (zumindestens im UHV). Zur Klärung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche werden an den gleichen Filmen Untersuchungen mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie vorgenommen, die folgendes ergeben haben:

- a) Für Filme auf geglühten, aber nicht dotierten Siliziumträgern (Nr. 2) bleibt ab etwa $40 \text{ \AA}$ das Siliziumsignal im Augerspektrum bis zu einer Schichtdicke von $300 - 400 \text{ \AA}$ bei etwa 10 % des Ausgangswertes von reinem Silizium. Selbst über $400 \text{ \AA}$ geht der Siliziumpeak nur langsam zurück. Andererseits ist zu erwarten, selbst bei Filmen, die aus isolierten Kristalliten bestehen, daß der Siliziumpeak mit zunehmender Schichtdicke annähernd exponentiell abfällt.
- b) Führt man die gleichen Untersuchungen bei tieferen Temperaturen (130 K) aus, so fällt das Siliziumsignal tatsächlich annähernd exponentiell ab. Ab $100 \text{ \AA}$ ist dann der Siliziumpeak im Spektrum verschwunden.
- c) Werden die bei 130 K aufgedampften Filme bei Raumtemperatur getempert, so erscheint das Siliziumsignal wieder. Bei dünnen Filmen ($50 \text{ \AA}$) kommt es zu einem stärkeren Anstieg (ca. 5 %) als bei den dicken Filmen ($500 \text{ \AA}$), wo der Anstieg kleiner als 1 % ist.

Die angeführten Ergebnisse lassen nur den Schluß zu, daß bei Raumtemperatur auf der Oberfläche oder in sehr oberflächennahen Berei-

chen des Goldfilms noch eine beträchtliche Menge von Siliziumatomen vorhanden sein muß. Offenbar ist der Diffusionskoeffizient von Silizium in Gold bei 298 K schon groß genug, um Siliziumatome während des Aufdampfens an die Oberfläche gelangen zu lassen. Ähnlich wie bei adsorbierten Gasteilchen sollte man nun annehmen, daß die auf oder in der Oberfläche sitzenden Siliziumatome auf die Leitungselektronen als zusätzliche Streuzentren wirken, was den hohen $(1-p)l_0$ -Wert zwanglos erklärt. Interessanterweise ist dieser Wert für Filme auf geblühten Trägern (Nr. 2) größer als für Filme auf dotierten Trägern (Nr. 3), was durch Augenergebnisse bestätigt wird.

Außerdem hängt die Größe des $(1-p)l_0$ -Wertes noch etwas davon ab, wie hoch der Kristall geblüht wird, mit wieviel Gold dotiert wird und nach welcher Methode (a oder b) dotiert wird. Film Nr. 3 ist repräsentativ für nach Methode a dotierte Träger, die sehr hoch geblüht werden. Die in Tab. 4 für den Film Nr. 4 angeführten Parameterwerte sind repräsentativ für Dotierungsmethode b und eine etwas niedrigere Ausheiztemperatur des Siliziumträgers.

Die beobachteten Anfangssteigungen des Widerstands zu Beginn des Aufdampfens und der dann folgende steile Widerstandsabfall verlaufen für Gold anders als bei Kupfer und Silber. Bei allen Goldfilmen ist das Widerstandsmaximum bereits bei einer Atomlage ($1 - 1,5 \text{ \AA}$) erreicht. Während jedoch beim Film Nr. 1 der Widerstand nach Durchlaufen des Maximums nur allmählich abnimmt und erst bei ca. $60 \text{ \AA}$ steil abfällt, sinkt der Widerstand bei den Filmen Nr. 2 bis 4 unmittelbar nach Erreichen des Maximums ab. Offensichtlich hängt der Mechanismus des Schichtwachstums also in starkem Maße von der Vorbehandlung des Siliziumträgers ab. Je nach Oberflächenbeschaffenheit des Trägers läßt sich ein Wachstum einzelner voneinander getrennter Kristallite (Film Nr. 1) oder ein schichtweises Aufwachsen nachweisen (Film Nr. 3 und 4). Besonders im Fall des Films Nr. 3 genügen nur wenige Atomlagen, um einen weitgehend kontinuierlichen Film mit großer elektrischer Leitfähigkeit herzustellen.

Recht merkwürdig verhalten sich die Goldfilme, beobachtet man die Widerstandsänderung beim Belüften. Die Filme auf geblühten Siliziumträgern (Nr. 2 bis 4), ob dotiert oder nicht, zeigen ausschließlich einen Widerstandsabfall zwischen 2 und 3 %, der deutlich erst bei Drucken oberhalb 10^{-3} Torr einsetzt. Nach dem vollständigen Be-

lüften hält der Widerstandsabfall noch einige Zeit an. Erst nach einigen Tagen steigt der Widerstand wieder leicht an. Die Schichtdicken dieser Filme liegen dabei zwischen 640 und 1050 Å. Der polykristalline Film Nr. 1, der auf nicht geglähten Träger aufgedampft worden ist, weist dagegen zunächst einen geringen Widerstandsanstieg (0,8 % bis zum Maximum) auf, der bei vollständigem Belüften ebenfalls in einen Abfall von etwa 2 % übergeht.

Dieses Verhalten der Filme (insbesondere der Filme Nr. 2 - 4) kann mit der von Krampp /105/ diskutierten "Gastemperung" nicht hinreichend erklärt werden. Unter diesem Begriff ist das Nachtempern von Metallfilmen zu verstehen, das durch die mit hoher Geschwindigkeit auftreffenden Gasmoleküle verursacht werden soll. Der von Krampp der Gastemperung zugeschriebene Widerstandsabfall beträgt bei einem 41 Å dicken, auf Glas als Unterlage aufgedampften Goldfilm nach vollständigem Belüften nur 1 %/oo. Im vorliegenden Fall muß wohl angenommen werden, daß die an der Oberfläche sitzenden Siliziumatome bei Einlaß von Luft mit Sauerstoff zum Oxid reagieren. Daß deshalb allerdings eine so starke Widerstandsabnahme eintritt, bleibt erstaunlich, auch wenn man sich vorstellen könnte, daß durch die Sauerstoffadsorption die Bindung Si/Au an der Oberfläche gelockert wird und sich dadurch der von der Elektronenstreuung an den Siliziumatomen herrührende p-Wert erhöht.

3.4. Nickel

Der spezifische Widerstand fünf charakteristischer Nickelfilme ist in Abb. 31, 32 und 33 gegen die Schichtdicke aufgetragen. Unterschiedliche Ausheiztemperatur des Siliziumträgers vor dem Aufdampfen und bei zwei Filmen ein erhöhter Aufdampfdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr bewirken den unterschiedlichen Verlauf der Kurven 1 bis 5. Die den Ordnungsgrad charakterisierenden Parameter $(ZA + Z^+ A^+)l_0$ bzw. $(1-p)l_0$ und ρ_0 sind Achsenabschnitt und Steigung der Auftragung $\rho d = f(d)$ entnommen worden und in Tab. 5 zusammen mit den Daten aus der Literatur zusammengestellt. Die ausgezogenen Kurven in Abb. 31, 32 und 33 sind mit Hilfe von Gl. (16) unter Benutzung der tabellierten Parameter berechnet worden.

Keiner der untersuchten Nickelfilme besitzt eine Struktur, die man als stark geordnet oder gar epitaktisch bezeichnen könnte. Dies wird durch die bereits erwähnten, parallel zu dieser Arbeit laufenden LEED- und Röntgenuntersuchungen bestätigt. Nur Film Nr. 1 besitzt im Vergleich zu den Filmen Nr. 2 bis 5 einen etwas höheren Ordnungsgrad, was sich in einem niedrigen $(1-p)l_0$ -Wert ausdrückt.

Da die hier untersuchten Filme allesamt eine polykristalline Struktur besitzen, verwundert es nicht, daß sich die Parameter $(1-p)l_0$ und ρ_0 gut in die Literaturdaten einfügen.

Wie Tab. 5 zeigt, existieren eine Reihe von Arbeiten anderer Autoren über die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Nickelfilmen, die auf Glas als Träger aufgedampft worden sind. Für die eigenen auf Silizium aufgedampften Filme läßt sich im Vergleich dazu folgendes feststellen:

Film Nr. 1 entspricht, was seinen $(1-p)l_0$ -Wert angeht, in seinem Ordnungsgrad den von Eyrich /109/ untersuchten Nickelfilmen, die wegen der verhältnismäßig hohen Aufdampftemperatur ($AT = 340$ K) den hier untersuchten Filmen am ehesten entsprechen. Vergleicht man Film Nr. 2 mit Film Nr. 3, so bewirkt die erhöhte Ausheiztemperatur des Siliziumträgers ein Ansteigen des $(1-p)l_0$ -Wertes jedoch ein Sinken des ρ_0 -Wertes. In genau der gleichen Richtung wirkt sich eine Erhöhung der Temperungstemperatur (TT) aus, wie die Daten von Wölfling zeigen /110/.

Die Parameter der Filme werden durch einen erhöhten Aufdampfdruck bemerkenswert wenig beeinflusst, was ein Vergleich von Film Nr. 3



Abb. 31 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke

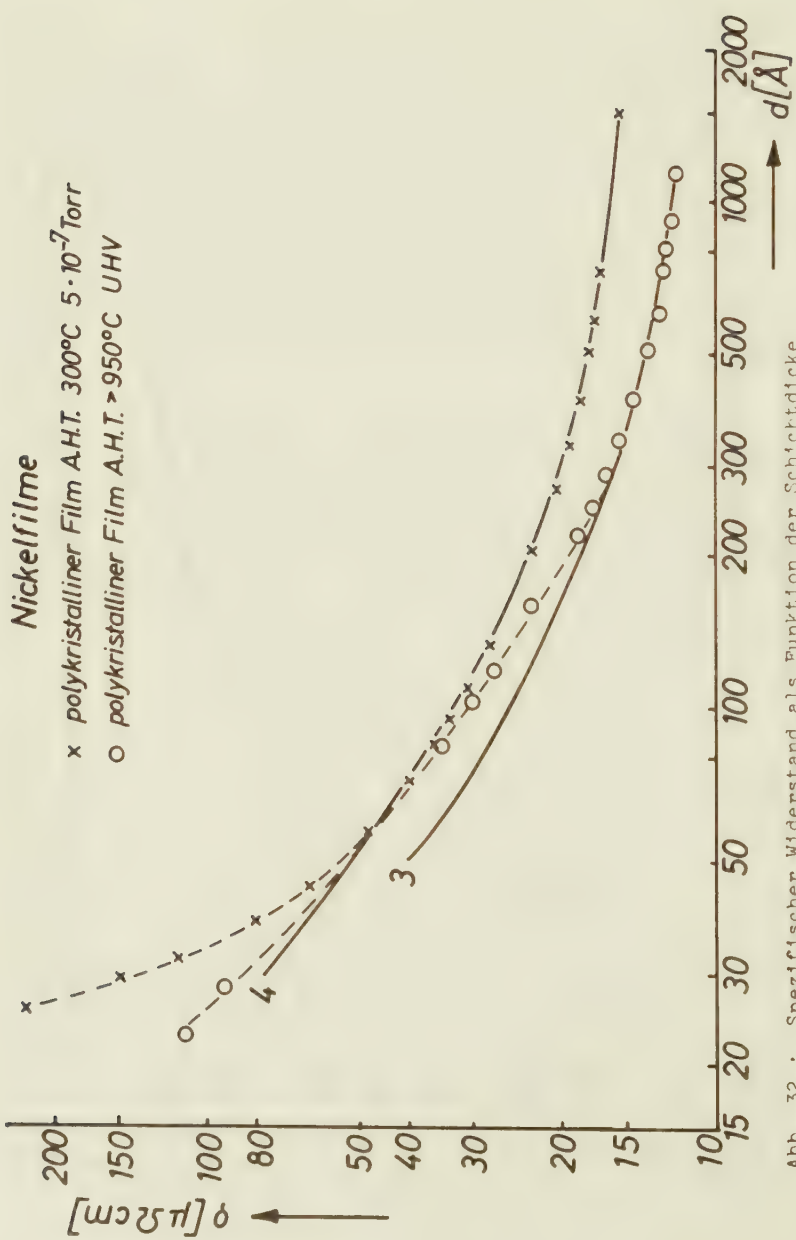


Abb. 32 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke
(ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (16))

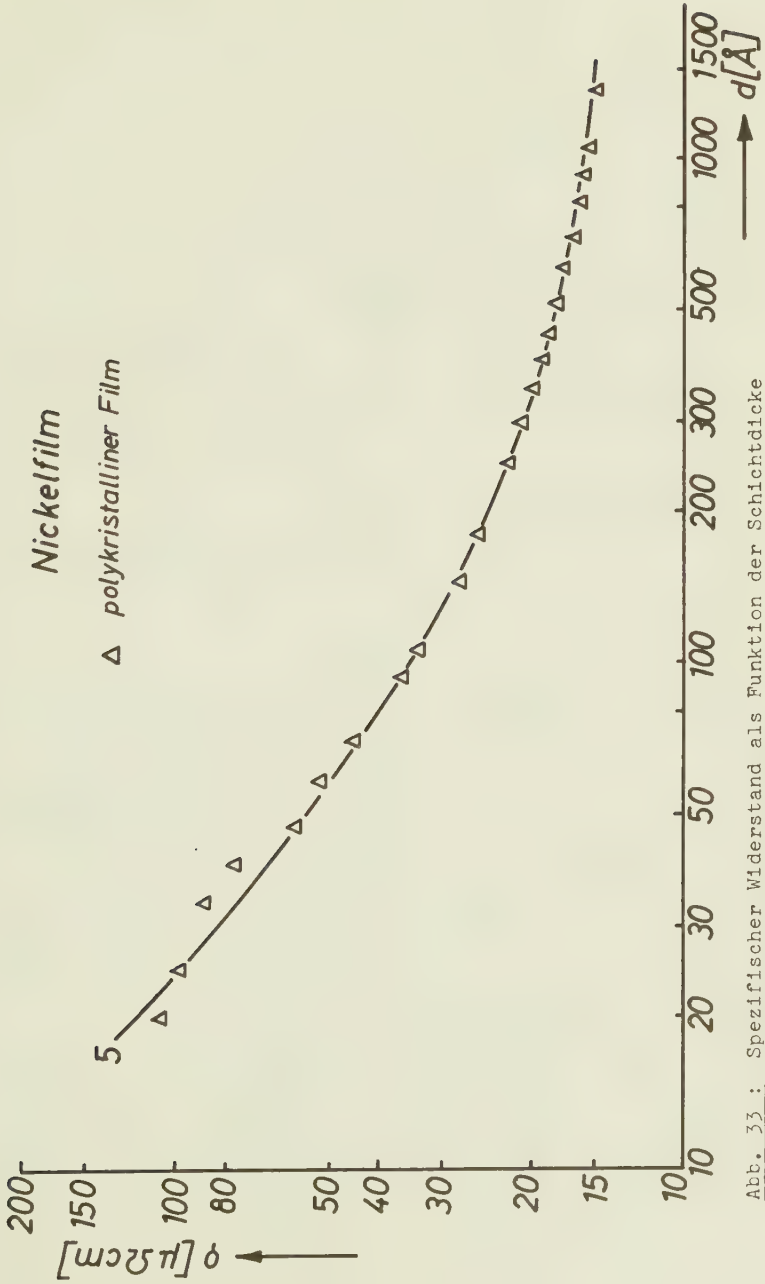


Abb. 33 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke
 (ausgezogene Kurve berechnet nach Gl. (16))

Tab. 5 Nickelfilme (eigene Messung)

Film Nr. (in Abb.)	Ausheiztemp. °C	Druck Torr	$(Z A + Z^+ A^+) l_0$ Å	$(1-p) l_0$ Å	ρ_0 μg/cm	$\rho_0 (1-p) l_0$ $10^{-14} \Omega \text{cm}^2$
1	=830	UHV	65	150	13,2	198
2	300	UHV	115	264	13,5	356
3	>900	UHV	140	320	10,9	349
4	300	$5 \cdot 10^{-7}$	130	300	14,4	432
5	>900	$5 \cdot 10^{-7}$	150	345	13,9	480
reines kompaktes Nickel						
				137	6,14	88 (bei 273 K)

Literaturdaten

Autor	Zitat	Versuchsbedingungen			$(1-p) l_0$ Å	ρ_0 μg/cm	$\rho_0 (1-p) l_0$ $10^{-14} \Omega \text{cm}^2$	Bemerkungen
		AT	TT	MT				
Reichenberger	/108/	77	333	273	300	12,5	375	
Eyrich	/109/	340	340	273	170	8,3	140	
Wölfling	/110/	77	290	273	330	17,4	574	
		77	290	290	290	18,7	542	
		77	373	273	390	8,4	328	
		77	373	290	373	9,3	347	
Fouad	/111/	77	343	273	437	9,1	398	
Wenzel	/112/	77	343	273	300	20,0	600	
		77	343	283	340	18,0	612	
Wissmann	/113/	77	290	290	220	20,0	440	
Hirschhorn	/114/		343	273	202	22,1	447	

Tab. 5 Nickelfilme

Literaturdaten (Fortsetzung)

Autor	Zitat	Versuchsbedingungen			$\frac{(1-p)l_o}{A}$	ρ_o μcm	$\rho_o(1-p)l_o$ $10^{-14}\Omega\text{cm}$	Bemerkungen
		A_T	T_T	M_T (in K)				
Meyers Crittenden Hofmann	/115/			293	300	7,6	228	
	/116/		550	293	440	8,2	361	mit Schicht- dickenkorrektur $\Delta d = 8 \text{ \AA}$
Le Bas	/117/		420	293	570 265	7,5	428	aus WTK-Messung

mit Film Nr. 5 bzw. von Nr. 2 mit Nr. 4 (Tab. 5) zeigt. Der $(1-p)l_o$ -Wert bzw. der p_o -Wert steigen nur geringfügig, was darauf hinweist, daß auch im UHV aufgedampfte Filme bereits stark gestört sind. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das beim Aufdampfen entstehende CO im Gegensatz zu den Kupfer-, Silber- und Goldfilmen im Fall von Nickel schon bei Zimmertemperatur vollständig vom Film gegettert wird /118/. Auf diese Weise läßt sich auch der massenspektroskopische Befund erklären: Während beim Hochheizen der Nickelaufdampfwendel fortlaufend CO entsteht, läßt sich während und nach dem Abdampfen eines Nickelfilms kein CO mehr in der Gasphase feststellen. Die trotzdem während des Aufdampfens eintretende Druckerhöhung resultiert im wesentlichen vom Stickstoff, in geringerem Ausmaß auch vom Methan und Argon.

Das beim Aufdampfen gegetterte CO mag zwar mit ein Grund für die hohe Störstellendichte der Nickelfilme sein, aber damit können die Unterschiede in den $(1-p)l_o$ -Werten zwischen den einzelnen Filmen nur schwer erklärt werden. Vor allem bleibt erstaunlich, wieso im Gegensatz zu dem Verhalten der Kupfer-, Silber- und Goldfilme der auf den hochgeglühten Siliziumträger aufgedampfte Nickelfilm Nr. 3 einen besonders hohen $(1-p)l_o$ -Wert aufweist. Man hat wohl anzunehmen, daß im Falle der hochgeglühten Träger das gegetterte CO bevorzugt in den Korngrenzen eingebaut wird, während bei nicht oder nur schwach geglühtem Träger das CO gleichmäßig über das Innere der Kristallite verteilt ist. Das in die Korngrenzen eingebaute CO ist dann für den hohen Anteil der Kristallitgrenzestreueung im Fall des Films Nr. 3 verantwortlich. Mit dieser Deutung würden auch die bereits erwähnten Ergebnisse von Wölfling /110/ bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes polykristalliner Nickelfilme in Übereinstimmung stehen.

Betrachtet man die Abweichung der Messpunkte von den ausgezogenen, berechneten Kurven in Abb. 31 bis 33, so fällt auf, daß die Abweichungen für die bei erhöhtem Druck aufgedampften Filme Nr. 4 und Nr. 5 erst bei sehr dünnen Schichten beginnen. Die Messpunkte des Films Nr. 5 liegen sogar bis 25 Å auf der theoretischen Kurve. Für die Filme Nr. 2 und Nr. 3 beginnen die Abweichungen dagegen bereits bei ca. 300 Å. Der dann steiler werdende Verlauf der Messpunkte kann auch bei Nickel auf den Einfluß der makroskopischen Rauigkeit zurückgeführt werden. Daß bei dem Film Nr. 5 dieser Einfluß praktisch nicht zu sehen ist, muß wohl an seiner geringen

makroskopischen Rauhigkeit liegen. Offensichtlich bilden sich unter dem Einfluß des hohen Aufdampfdruckes eine Vielzahl kleinerer Kristallite aus, ähnlich dem Verhalten von bei 77 K auf Glasträger aufgedampften Filmen /119,120/. Auf Grund dieser Filmstruktur ist dann eine verhältnismäßig geringe Fluktuation der Schichtdicke um einen mittleren Wert zu erwarten.

Die Parameter $(1-p)l_0$ und ρ_0 aller in Tab. 5 aufgeführten Nickelfilme liegen beträchtlich über dem Wert, der für Nickel nach dem Modell des freien Elektronengases berechnet worden ist.

Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn man aus den experimentellen Werten das Produkt $(1-p)l_0\rho_0$ berechnet. Vergleicht man diese Werte (letzte Spalte von Tab. 5) mit dem unter der Annahme $n = 0,6$ Leitungselektronen / Atom /121/ berechneten theoretischen Wert ($\rho_0 l_0 = 88 \cdot 10^{-14} \Omega \text{cm}^2$), so liegen die Filmwerte selbst bei Annahme des günstigsten p-Faktors ($P = 0$) bis um einen Faktor 6 zu hoch.

Zwei mögliche Ursachen, die zu dieser in diesem Ausmaß nur bei Nickel zu beobachtenden Diskrepanz führen könnten, seien hier kurz angeführt:

Einmal stellt das Modell des freien Elektronengases für Nickel sicher nur eine äußerst grobe Näherung dar, da Nickel ein nicht aufgefülltes d-Band besitzt. So führt das Einbandmodell z.B. auch bei der Interpretation anderer elektrischer Eigenschaften wie dem Widerstandstemperaturkoeffizienten, dem Halleffekt und der Thermospannung zu Widersprüchen.

Zum anderen Mal besitzen die Nickelfilme einen geringeren Ordnungsgrad als andere Metallfilme, was, wie bereits erwähnt, auf den merklichen Gaseinbau bei Raumtemperatur zurückzuführen ist. Daher werden die Elektronen in hohem Maße an den inneren Kristallitflächen gestreut, was sich, wie bereits in Kapitel D 3.1. ausführlich erläutert, formal durch einen negativen p-Faktor beschreiben läßt. Durch Verbesserung des Ordnungsgrades der Nickelfilme (z.B. Aufdampfen auf geeignetere Trägermaterialien), sollte der $(1-p)l_0\rho_0$ -Wert sicher weiter gesenkt werden können.

Auch bei Nickelfilmen beobachtet man positive Anfangssteigungen der $\rho = f(d)$ -Kurven. Die Kurven erreichen bei ein bis zwei Atomlagen (1,5 bis 4 Å) ihren Maximalwert und fallen bei Schichtdicken von etwa 10 Å auf Grund des Zusammenwachsens der Kristallite steil ab. Eine genaue Analyse zeigt, daß bei den Filmen Nr. 3 und Nr. 5 die Bildung einer zusammenhängenden Schicht früher beginnt als

bei den Filmen Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 4; jedoch sind die Unterschiede nicht groß.

3.5. Palladium

Ein erhöhter Aufampfdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr vermag den Ordnungsgrad der Nickelfilme nur geringfügig zu beeinflussen. Um zu prüfen, ob sich diese Tatsache nur auf Nickel beschränkt, werden dem Nickel chemisch und in der Elektronenkonfiguration ähnliche Palladiumfilme im UHV und bei $5 \cdot 10^{-7}$ Torr auf nicht geslöhite Siliziumeinkristalle aufgedampft. Auch Palladiumfilme chemisorbieren, wie neuere Untersuchungen zeigen /122,123/, Restrase bei Raumtemperatur in merklichem Ausmaß.

Der spezifische Widerstand zweier charakteristischer Palladiumfilme ist in Abb. 34 als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Die entsprechende Auftragung ρ_d gegen d zeigt Abb. 35. Die Messpunkte beider Filme liegen mit großer Genauigkeit auf der in Abb. 35 eingezeichneten Geraden. Aus Achsenabschnitt und Steigung lassen sich folgende Parameterwerte entnehmen:

	$(ZA + Z^+ A^+)l_0$ $\text{\AA}$	$(1-p)l_0$ $\text{\AA}$	ρ_0 $\mu\Omega\text{cm}$
Film Nr. 1 (UHV)	80	184	16,9
Film Nr. 2 ($5 \cdot 10^{-7}$)	130	300	18,75

Mit diesen Daten werden wieder nach Gl. (16) die in Abb. 34 eingezeichneten Kurven berechnet. Erst unterhalb von ca. 70 $\text{\AA}$ steigt der Widerstand steil an.

Während sich beim Nickel die Parameter $(1-p)l_0$ und ρ_0 durch den erhöhten Aufampfdruck nur um 14 % bzw. 6,7 % erhöhen, beträgt die Erhöhung für Palladium 63 % bzw. 11 %. Der erhöhte Aufampfdruck wirkt sich also auf den Ordnungsgrad der Palladiumfilme stärker aus, was wohl bedeutet, daß die im UHV aufgedampften Palladiumfilme weniger Gas einbauen als die entsprechenden Nickelfilme.

Für eine weitergehende Deutung macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß einerseits die Adsorptionseigenschaften von Palladiumfilmen bisher nur in Hinblick auf die Wasserstoffadsorption untersucht worden sind, und daß andererseits eine Berechnung der Zahl der freien Elektronen mit Hilfe eines Einbandmodells für das Über-

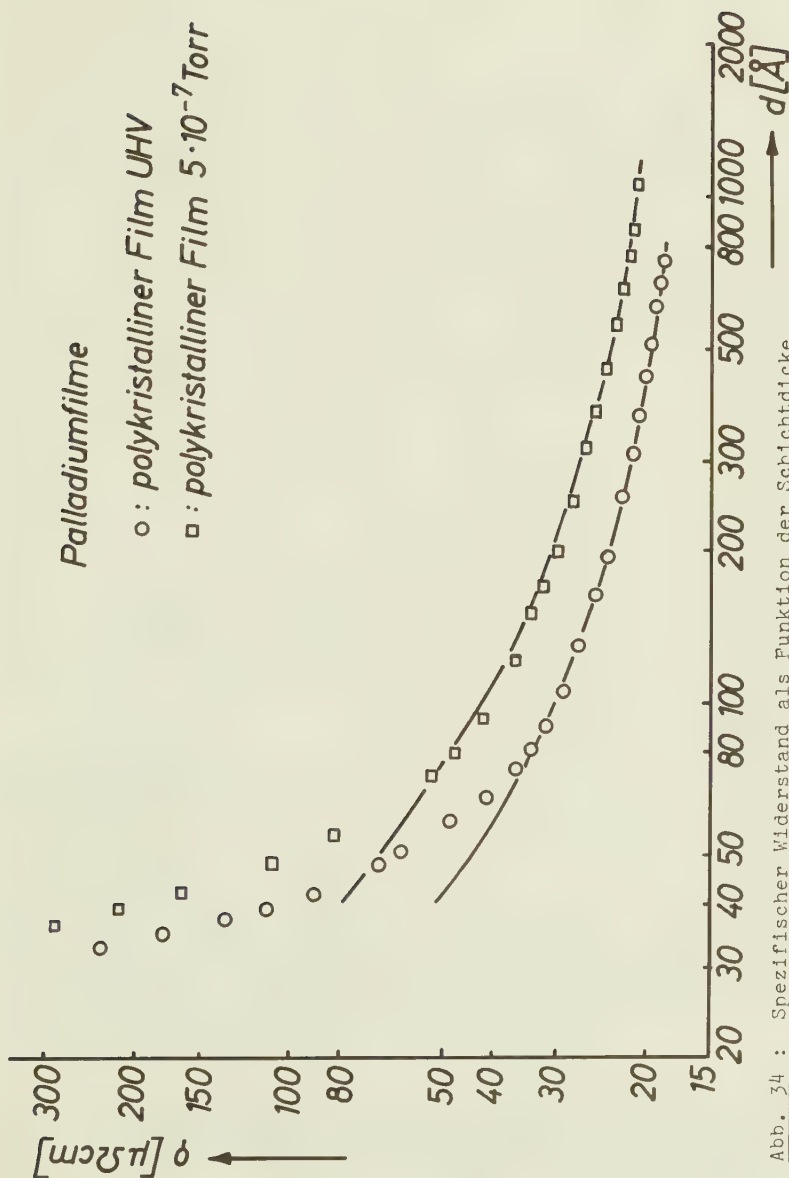
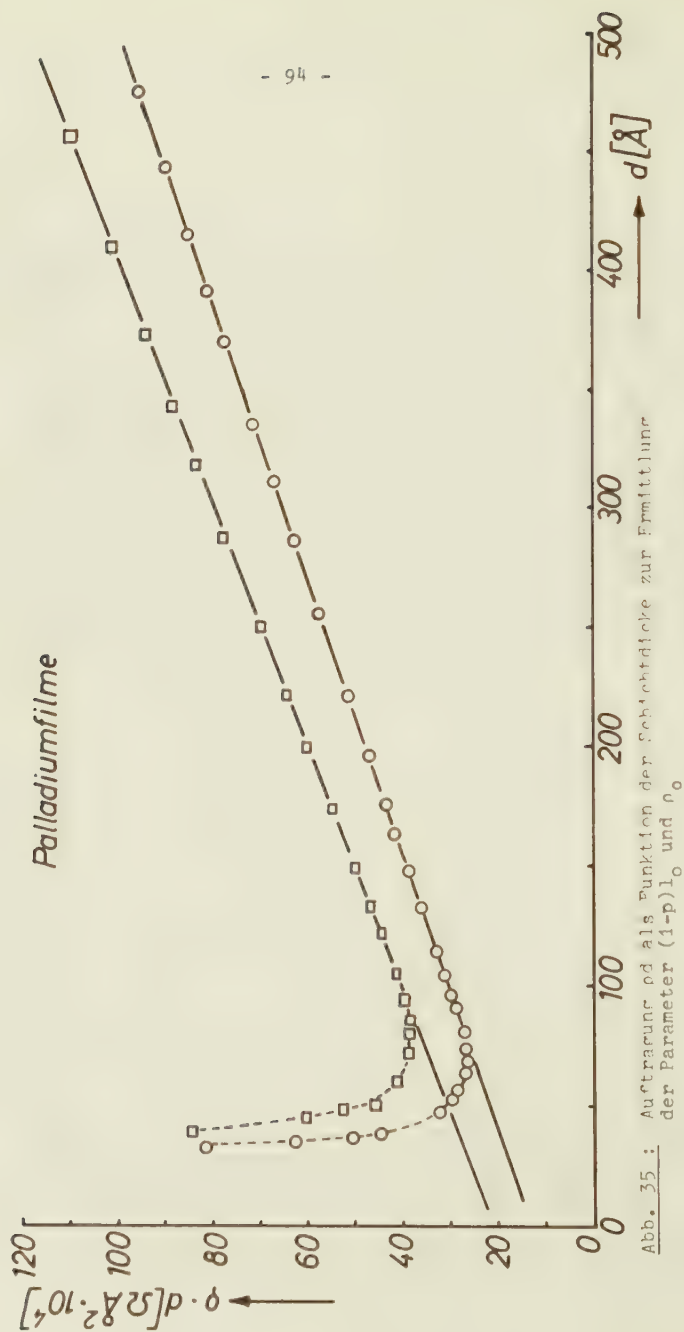


Abb. 34 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke
 (ausgezogene Kurven berechnet nach Gl. (16))



gangsmetall Palladium noch problematischer ist als beim Nickel.

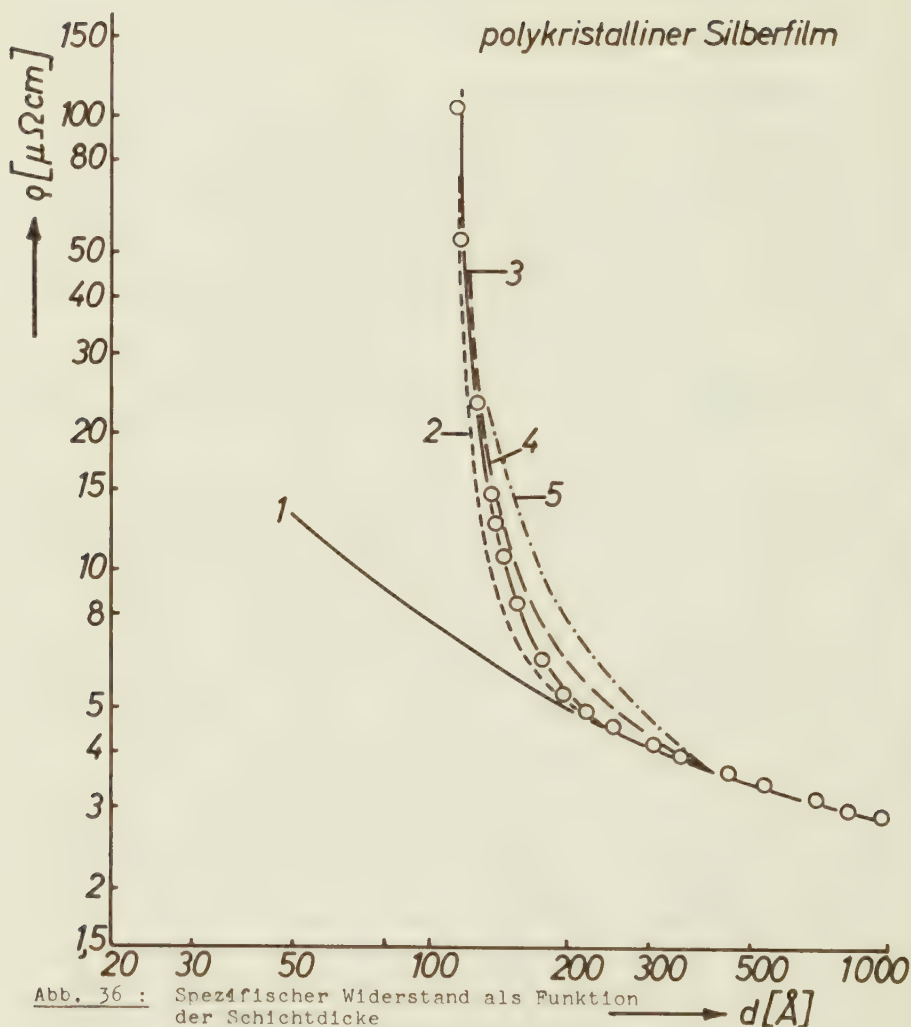
3.6. Diskussion der makroskopischen Rauigkeit

Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Metallfilmen steigt der spezifische Widerstand sehr dünner Filme steiler an, als es nach der Streuhypothese bzw. der F.S.-Theorie zu erwarten ist, was bei der Diskussion der einzelnen Metallfilme in Kapitel D 3.1. bis D 3.5. stets auf die makroskopische Rauigkeit zurückgeführt worden ist. Anhand der im Kapitel C 6. vorgestellten Modelle zur Beschreibung der makroskopischen Rauigkeit sollen nun die nach diesen Modellen berechneten Widerstandskurven mit den gemessenen Kurven quantitativ verglichen werden, um Anhaltspunkte zu gewinnen, welches der vier Rauigkeitsmodelle für eine Beschreibung am besten geeignet ist.

Zur Berechnung werden der Rauigkeitsparameter h/l_0 und im Falle der Modelle 2 und 3 auch der zweite Parameter d_a so gewählt, daß eine optimale Anpassung an die Messwerte gegeben ist. Der Einfachheit halber wird die Größe h als diejenige Schichtdicke ermittelt, für die der Quotient ρ/ρ_0 den Wert 50 annimmt und die Größe d_a als diejenige Schichtdicke, für die die Messwerte um 5 % oberhalb der nach der Streuhypothese berechneten Kurve liegen, die Abweichungen vom theoretischen Kurvenverlauf also gerade sichtbar werden.

In den Abb. 36 bis 39 ist der spezifische Widerstand von vier polykristallinen Metallfilmen zusammen mit den berechneten Kurven gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die zum quantitativen Vergleich herangezogenen polykristallinen Filme weisen sehr unterschiedliche Rauigkeitsparameter h/l_0 auf, was einen unterschiedlich steilen Verlauf der Messkurve bedingt. Zu Vergleichszwecken ist zusätzlich die nach Gl. (16) (Streuhypothese) berechnete Kurve 1 mit in die Abbildungen aufgenommen worden. Die wichtigsten Herstellungsbedingungen und die zur Berechnung benötigten Parameter sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Abb.	Metall	Aufdampfdruck Torr	h/l_0	$(1-p)l_0$ Å	ρ_0 $\mu\Omega\text{cm}$	h Å	d_a Å
36	Ag	$5 \cdot 10^{-6}$	0,23	540	2,33	115	240
37	Ag	UHV	0,46	357	2,26	165	370
38	Pd	UHV	0,17	184	16,9	31,5	86
39	Au	UHV	0,24	400	3,35	96	175



Kurven berechnet nach :

- Modell Abb. 17 b, Kurve 2
- Modell Abb. 17 c, Kurve 3
- Modell Abb. 17 a, Kurve 4
- Modell Abb. 16 c, Kurve 5

polykristalliner Silberfilm

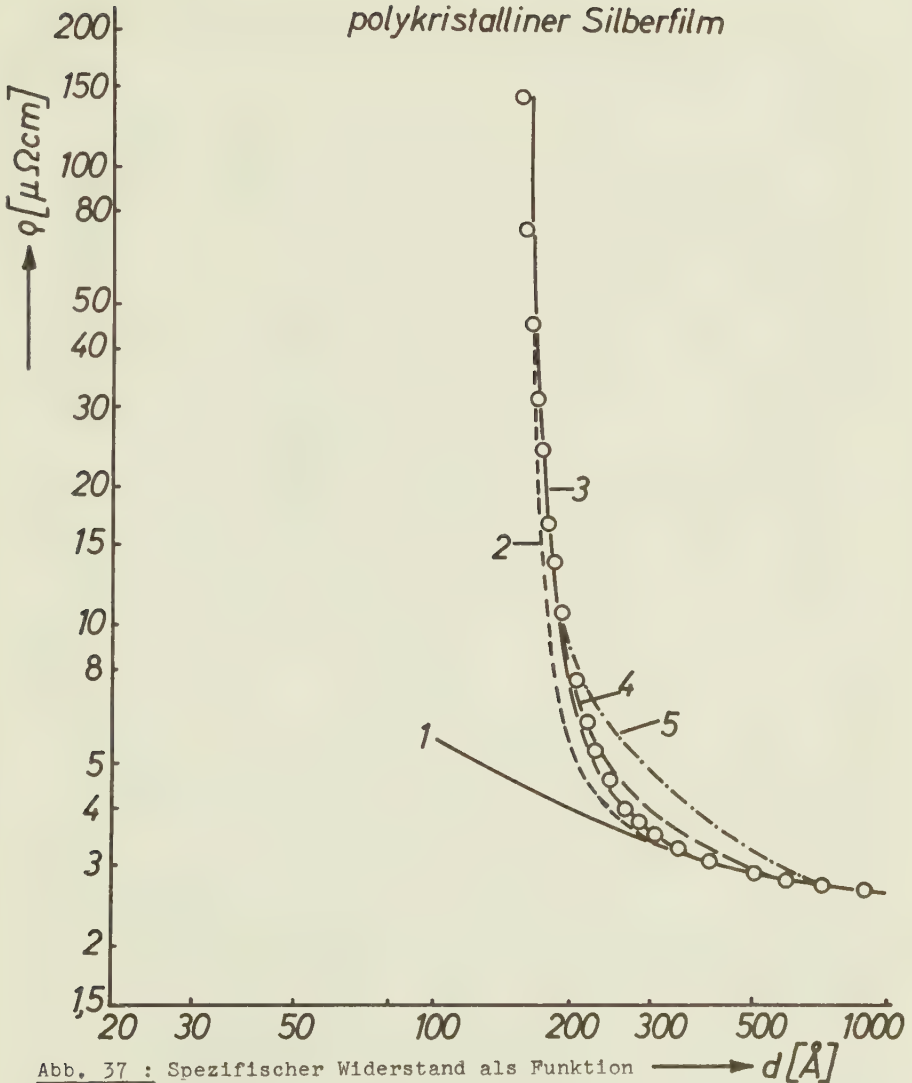


Abb. 37 : Spezifischer Widerstand als Funktion $\longrightarrow d[\text{\AA}]$
der Schichtdicke
Überprüfung der Modelle der makroskopischen
Rauigkeit an einem polykristallinen Silberfilm

Die Berechnung der Kurven 2 - 5 erfolgt nach den gleichen
Modellen wie in Abb. 36.

Um die Ergebnisse vergleichen zu können, werden nur solche Beispiele behandelt, bei denen die Filme auf nicht geätzte Siliziumträger aufgedampft worden sind und die sich in ihrem d_a -Wert stark unterscheiden.

Man erkennt aus Abb. 36 bis Abb. 39 unmittelbar, daß quantitativ nur die Kurve drei, der das in Abb. 17 c skizzierte Rauheitsmodell zugrunde liegt, die Messpunkte zufriedenstellend zu beschreiben vermag. Alle anderen Kurven verlaufen entweder zu steil (Kurve 2) oder zu flach (Kurve 4 und 5).

Die gute Übereinstimmung der Kurve 3 mit dem Experiment kann eigentlich nicht verwundern, da die Voraussetzungen, die zu diesem Modell geführt haben, der tatsächlichen Struktur der Filme weitgehend Rechnung tragen. (siehe dazu Kapitel C 6.2.)

Außerdem scheinen die in diesem Modell gemachten Annahmen über das Filmwachstum die in Wirklichkeit komplizierten Vorgänge plausibel wiederzugeben. Die beiden Modelle (Kurve 4 und 5) mit konstanter Rauigkeitshöhe verlaufen beide zu flach und münden erst bei viel zu großen Schichtdicken in die Kurve 1 ein, wobei Kurve 4 noch etwas geringere Abweichungen aufweist als Kurve 5, was darauf hindeutet, daß die Annahme einer stufenförmigen Verteilung immer noch realistischer ist als die von Namba (Kurve 5) verwendete sinusförmige Verteilungsfunktion.

Daß die Kurve 2 zu steil abfällt, liegt daran, daß wegen der Annahme einer linear abnehmenden Rauigkeitshöhe die Filmdicke in den "Tälern" (Abb. 17 b) zu rasch zunimmt, was zwar eine qualitativ richtige, aber zum quantitativen Vergleich unzureichende Annahme darstellt, wie der Vergleich mit den Messpunkten zeigt.

Beim Vergleich mit Literaturdaten ist natürlich darauf zu achten, daß der in der oben beschriebenen Weise ermittelte Rauigkeitsparameter h nur ein Maß für die makroskopische Rauigkeit darstellt. Hiervon muß der mikroskopische Rauigkeitsfaktor f_R (z.B. aus Adsorptionsmessungen ermittelt /124/) klar unterschieden werden. So bestehen bei 77 K aufgedampfte Filme aus vielen sehr kleinen Kristalliten, was durch röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden kann /125,126/.

Der mittlere Kristallitdurchmesser ist viel kleiner als die mittlere Schichtdicke. Dies führt zu einer geringeren Fluktuation um die gemessene Schichtdicke (makroskopische Rauigkeit), jedoch vergrößert sich durch die vielen kleinen Spitzen und Vertiefungen die der Adsorption zugängliche Oberfläche beträchtlich.

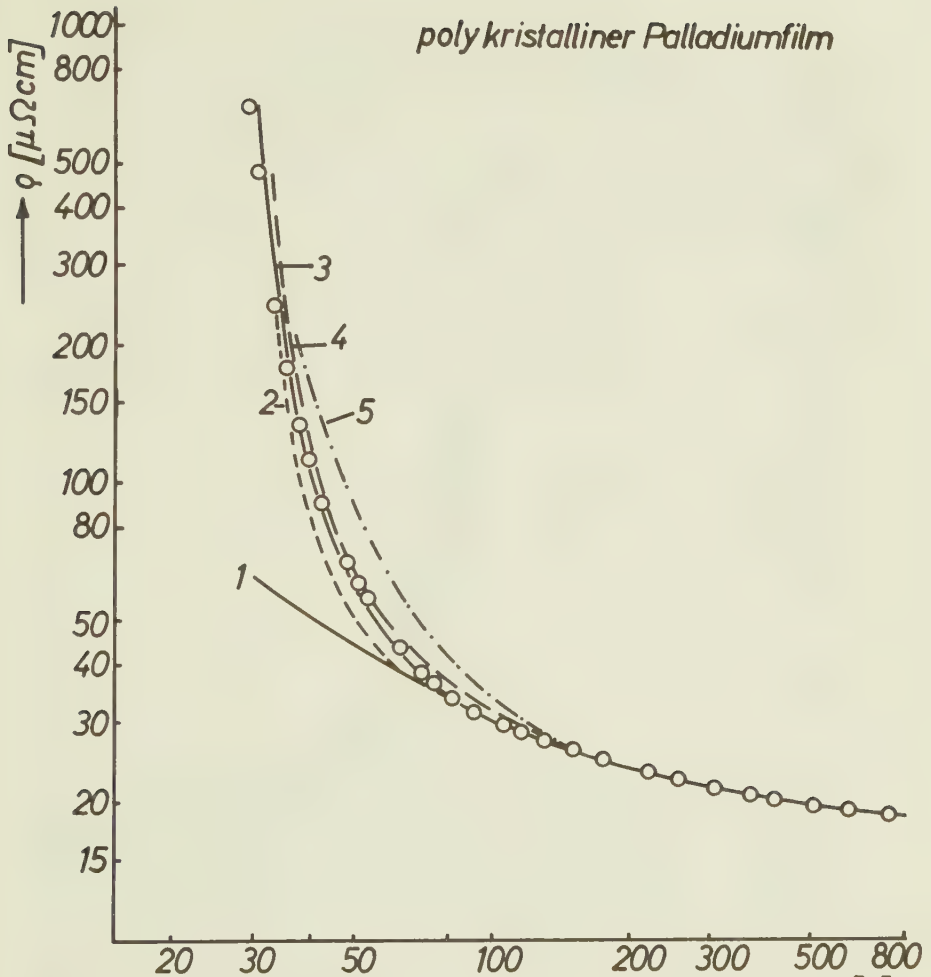
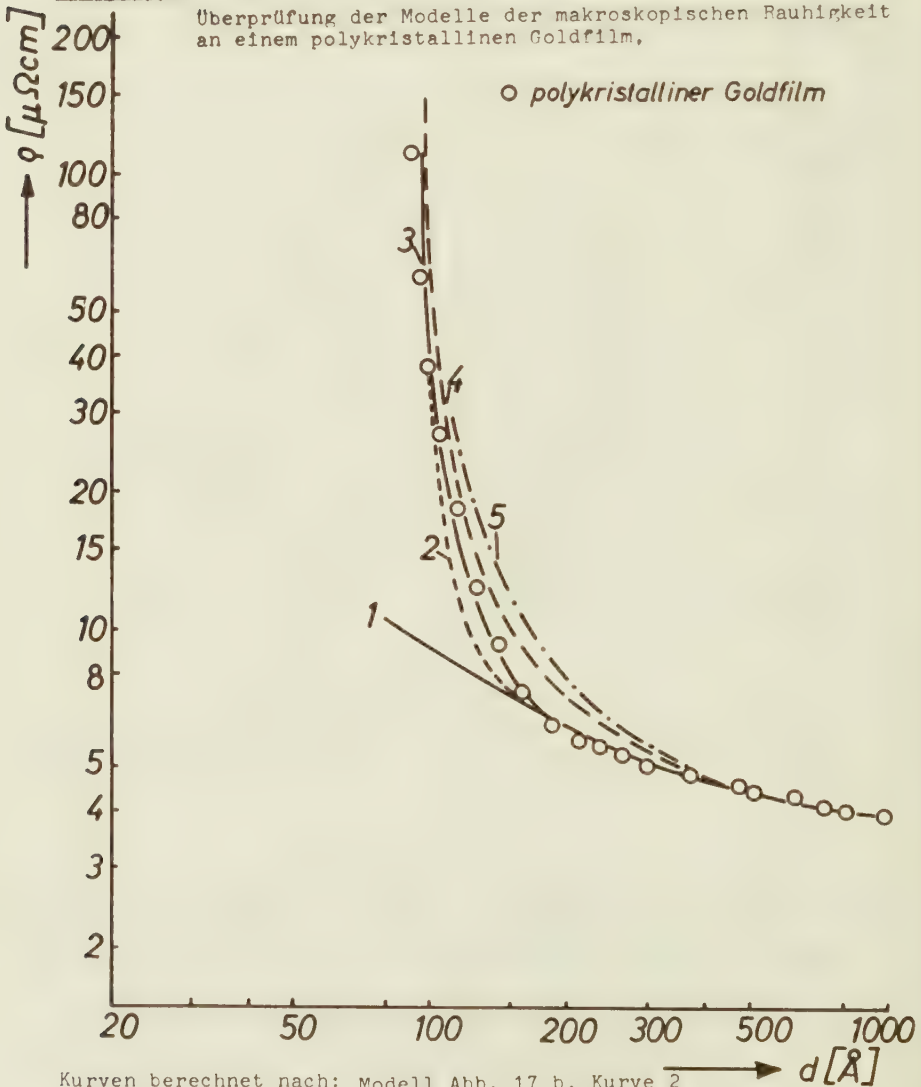


Abb. 38 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke
 Überprüfung der Modelle der makroskopischen Rauigkeit an einem polykristallinen Palladiumfilm
 Die Berechnung der Kurven 2 - 5 erfolgt nach den gleichen Modellen wie in Abb. 36.

Abb. 39 : Spezifischer Widerstand als Funktion der Schichtdicke
Überprüfung der Modelle der makroskopischen Rauigkeit
an einem polykristallinen Goldfilm,



Kurven berechnet nach: Modell Abb. 17 b, Kurve 2
Modell Abb. 17 c, Kurve 3
Modell Abb. 17 a, Kurve 4
Modell Abb. 16 c, Kurve 5

3.7 Vergleichende Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit reiner Metalle

In den vorigen Kapiteln sind die Widerstandskurven für jedes Metall getrennt ausführlich diskutiert worden. In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Charakteristika der Widerstandskurven für alle Metalle einander gegenüber gestellt werden, um Gemeinsamkeiten oder typische Unterschiede zwischen den einzelnen Metallen zu verdeutlichen und um Hinweise zur Beantwortung der Frage zu bekommen, wieso der Siliziumträger die Struktur und den Ordnungsgrad der Filme so stark beeinflussen kann.

Als erstes ist der maximale relative Widerstandsanstieg und diejenige Schichtdicke d_R , bei der der Maximalwert erreicht wird, in folgender Übersicht zusammengestellt:

Metall	Si-Träger Anstieg %	hoch gegläut d_R Å	Si-Träger Anstieg %	nicht gegläut d_R Å
Silber	≈ 7	ca. 1	15	60 - 80
Kupfer	≈ 10	2 - 5	30 - 50	35 - 60
Gold	1 - 3	bis 1	1 - 3	bis 1
Nickel	≈ 10	1 - 2	25	4 - 5
Palladium			1	4 - 5

Man erkennt deutlich, daß die Schichtdicke d_R bei gegläuteten Trägern nur noch in der Größenordnung einer oder mehrerer Atomlagen liegt. Während für die meisten Metalle beim Übergang von gegläuteten auf nicht gegläutete Siliziumträger sowohl der Widerstandsanstieg größer, als auch die Schichtdicke d_R stark ansteigen (besonders bei Cu und Ag), nimmt Gold diesbezüglich eine Sonderstellung ein. Hier wird das Maximum in jedem Fall bei etwa einer Atomlage erreicht.

Zur Deutung hätte man wohl anzunehmen, daß im Falle der Metalle Silber, Kupfer und Nickel die ersten aufgedampften Atome Elektronen an das Silizium abgeben. Da der Siliziumträger schwach p-leitend ist, sollten so zunächst die Defektelektronen neutralisiert werden, wodurch das Widerstandsmaximum erklärt werden kann. Für diese Deutung spricht, daß der Maximalwert bei den hoch gegläuteten Trägern in allen

Fällen mit Ausnahme des Goldes etwa 10 % beträgt. Bei den Goldfilmen ist zu erwarten, daß die Tendenz zur Elektronenabgabe sehr gering ist, was mit den geringen beobachteten Änderungen in Übereinstimmung steht. Außerdem muß bereits bei Raumtemperatur mit einer merklichen Diffusion des Siliziums an die Goldoberfläche gerechnet werden. /97/ Sind die Siliziumträger nicht ausgeheizt, so enthält die Oberfläche zumindestens mehrere Monoschichten Sauerstoff /74/. Man kann also nicht mehr davon ausgehen, daß die Trägeroberfläche die Eigenschaften des ungestörten Siliziums besitzt.

In Zusammenhang mit dem Widerstandsanstieg steht auch der steile Widerstandsabfall, der beim beginnenden Zusammenwachsen der Schicht einsetzt. Die Schichtdicke d_K , bei der dieser Abfall beobachtet wird, kann als Maß für die Neigung zur Koagulation der einzelnen Metalle angesehen werden. In Tab. 6 ist diese Schichtdicke für die hier untersuchten Metalle und Ordnungsgrade eingetragen. Als Wert für d_K wird diejenige Schichtdicke eingesetzt, bei der das Verhältnis ρ/ρ_0 den Wert 50 erreicht hat. Die Querreihen in Tab. 6 verdeutlichen, wie sich bei vergleichbaren Versuchsbedingungen der Wert d_K von Metall zu Metall ändert. In der senkrechten Spalte läßt sich die Veränderung von d_K durch Variation der Versuchsparameter (und damit des Ordnungsgrades) beim gleichen Metall ablesen.

Zusätzlich ist in Tab. 6 die Schmelztemperatur eingetragen, deren Werte der Literatur entnommen worden sind. Auf Grund der Kapillartheorie /127, 128/ ist zu erwarten, daß bei hohen Schmelztemperaturen bzw. hohen Verdampfungsenthalpien die kritische Keimgröße, bei der die Ausbildung einer zusammenhängenden Schicht beginnt, besonders klein ist. Man erkennt aus Tab. 6, daß zumindestens bei polykristallinen Filmen die d_K -Werte tatsächlich mit steigender Schmelztemperatur abnehmen. Dieser Befund entspricht den Verhältnissen, die sich bei Verwendung von Glasträgern ergeben.

Ändert man jedoch die Unterlage, indem durch Glühen über 900°C die Siliziumoberfläche von Sauerstoff befreit wird, sinkt der d_K -Wert stark ab. Das Zusammenwachsen der einzelnen Kristallite setzt jetzt viel früher ein als bei nicht geglühten Trägern, was auf einen unterschiedlichen Wachstumsvorgang schließen läßt. Während bei polykristallinen Filmen (auf nicht geglühten Trägern) annähernd würfel-

Tabelle 6: Kritische Schichtdicke d_K , bei der elektrische Leitfähigkeit für alle untersuchten Filme beginnt ($\rho/\rho_0 = 50$)

Nr.	Ausheiztemperatur in °C, Aufdampfdruck in Torr (Ordnungsgrad)		Silber	Kupfer	Gold	Nickel	Palladium
1.	300, UHV	(polykristallin)	156	105	86	25	29
2.	300, $5 \cdot 10^{-7}$	"	-	86	-	20	28
3.	300, $5 \cdot 10^{-6}$	"	106	62	-	-	-
4.	> 900 $5 \cdot 10^{-6}$	"	-	20	-	-	-
5.	> 900 $5 \cdot 10^{-7}$	"	-	17	-	0	-
6.	850 UHV	(geordnet)	58	15	8	5-6 Å	-
7.	> 900 UHV	(epitaktisch bei Ni polykristallin)	34	8	2-3	12	-
Schmelztemperatur in °C			961	1084	1065	1450	1550

förmige Kristallite aufwachsen, die sich erst bei einer größeren Schichtdicke berühren, müssen die Kristallite auf geglühten Trägern in der Filmebene eine größere Ausdehnung aufweisen. Der sehr geringe d_K -Wert für Gold deutet auf ein schichtenähnliches Wachstum hin /129/. In der Literatur /130/ werden allerdings für andere Träger höhere d_K -Werte angegeben. So findet Chopra für das System $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3$ einen d_K -Wert von $25 \text{ \AA}$, für Au/NaCl einen Wert von $60 \text{ \AA}$.

Interessant ist der Einfluß eines erhöhten Aufampfdrucks auf das Zusammenwachsen der Filme: Auf nicht geglühten Trägern bewirkt ein erhöhter Aufampfdruck einen niedrigeren d_K -Wert. Vermutlich führen die adsorbierten Restgase (vor allem O_2) zu kleineren Kristalliten, die früher zusammenwachsen /131/.

Daß die Eigenschaften der Siliziumoberfläche den Wachstumsvorgang sehr stark ausprägt, kommt besonders dadurch zum Ausdruck, daß nur auf den sauerstofffreien Oberflächen einkristallähnliche Filmstrukturen aufwachsen können. Dies erscheint auf den ersten Blick recht erstaunlich, denn das Siliziumgitter hat eine andere Gitterkonstante als die hier untersuchten Metalle, ein "Aufzwingen" der Epitaxie durch das Siliziumgitter ist daher nicht möglich. Hinweise auf den Mechanismus, der trotzdem epitaktisches Wachstum ermöglicht, lassen sich aus den Messungen an Gold ableiten.

Auf mit Gold dotierten Trägern (siehe Kap. D 3.3.) wachsen besonders wohlgeordnete, planparallele Goldfilme auf. Röntgenographisch konnte bei diesen Goldfilmen vor Beginn des Aufwachsens ein Röntgenreflex festgestellt werden, der sich nur einer Oberflächenverbindung Gold mit Silizium zuschreiben läßt, die praktisch die Gitterkonstante des reinen Goldes hat. Auf dieser Tatsache aufbauend, könnte man sich vorstellen, daß durch chemische Reaktion an der Grenzfläche Film/Silizium sich eine Oberflächenverbindung mit geeignetem Gitterabstand bildet, die als Matrix für den aufdampfenden Film wirkt.

Nickel bildet auf geglühten Trägern keine epitaktischen Filme, auch dann nicht, wenn zuvor der Siliziumträger mit Nickel dotiert wird. Vermutlich ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Nickels in Silizium und umgekehrt zu gering, um eine Oberflächenverbindung aufzubauen (eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit ist Voraussetzung für eine Festkörperreaktion). Denkbar ist auch, daß das Nickel mit dem auch auf hoch geglühten Trägern in der Oberfläche immer noch vor-

handenen Kohlenstoff /74/ zum Nickelkarbid NiC reagiert. Eine entsprechende Reaktion wäre für Silber, Kupfer und Gold nicht zu erwarten.

Bietet man dem Nickel jedoch, wie allerneueste Röntgenergebnisse zeigen /132/, eine geeignete Matrix z.B. einen golddotierten Träger an, so wächst auch für Nickel ein Film von einem bislang noch nicht beobachteten hohen Ordnungsgrad auf. Weitere Experimente mit Trägern unterschiedlicher Dotierung können hier sicher neue Aufschlüsse geben.

4. Adsorption von CO auf Ni/Si (111)

Die zu den Adsorptionsversuchen verwendeten Nickelfilme werden auf einen bei 900°C geglähten Siliziumeinkristall aufgedampft. Um ein Nachtempern der Filme zu vermeiden, wird bei ca. 340 K aufgedampft und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur der Film schrittweise mit CO belegt. Nach Arbeiten von Reichenberger und Wenzel /108, 133/ wird angenommen, daß die Belegung des Films auf Glas als auch auf Silizium die gleiche ist.

Abb. 40 und 41 zeigen das Widerstandsverhalten zweier Nickelfilme etwas unterschiedlicher Schichtdicke bei fortschreitender Belegung mit CO. Beide Widerstandskurven nehmen einen für Chemisorptionsysteme typischen Verlauf:

- a) Bei kleinen Belegungen steigt der spezifische Widerstand linear mit der Belegung an.
- b) Bei höheren Belegungen verläuft die Kurve zunehmend flacher, geht durch ein Maximum und flacht sich dann geringförmig ab. Dieses Verhalten ist für auf Glas aufgedampfte Nickelfilme von anderen Autoren bereits beschrieben worden /111, 134, 108, 113/. Aus den Widerstandskurven lassen sich demnach zwei charakteristische Größen entnehmen:

- a) Das Steigungsmaß $\left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0}$ bei kleinen Belegungen.
- b) Den Maximalwert $\Delta\rho_{\text{max}}$ bei höheren Belegungen.

Die durch die Adsorption verursachte Widerstandserhöhung schrieb man früher unmittelbar einer Verminderung der Zahl der Leitungselektronen in den Filmen zu. Nach den Vorstellungen von Suhrmann und Mitarbeitern /111, 135/ sollte die Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbens überwiegend polar sein und durch Elektronenübergang auf das adsorbierte Molekül sich die Zahl der Leitungselektronen vermindern.

Sachtler und Mitarbeiter /136/ deuten die Widerstandserhöhung hingegen als Demetallisierungseffekt. Danach sollte durch den Adsorptionskomplex die oberste Atomlage des Metallfilms ihre metallischen Eigenschaften weitgehend verlieren und so wegen der verminderten Filmdicke sich der Widerstand erhöhen.

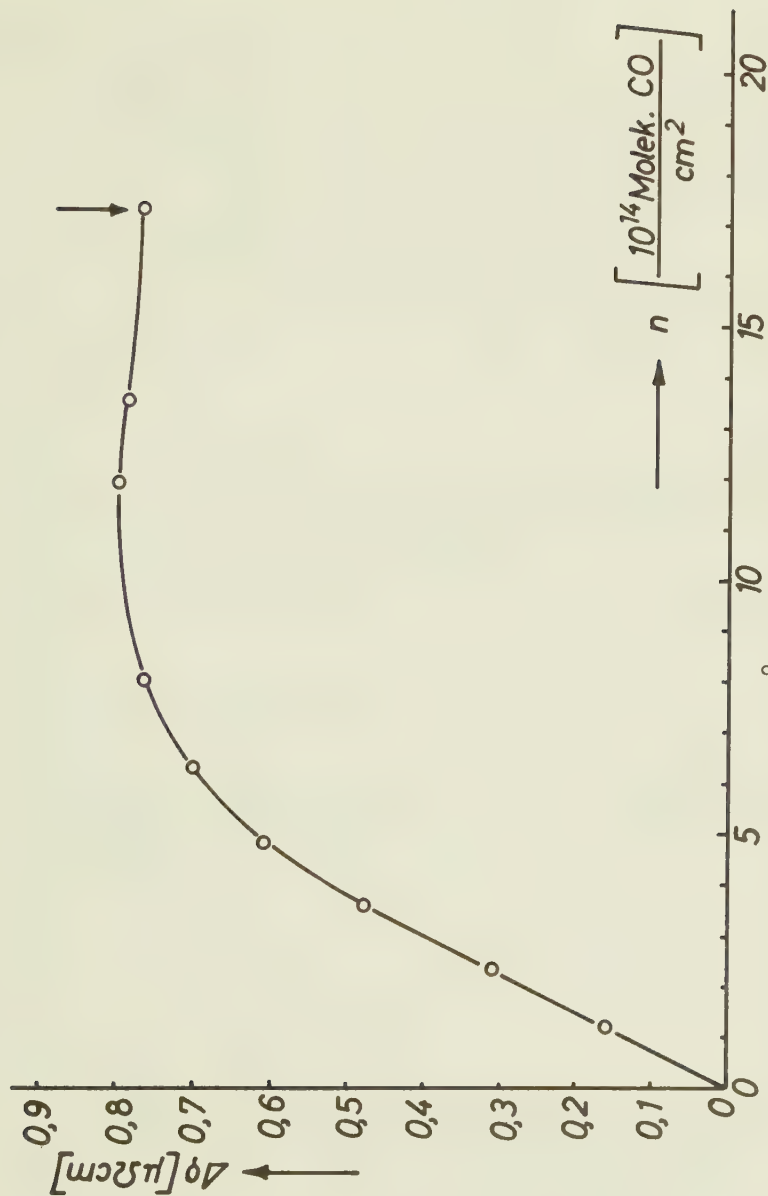


Abb. 40: Widerstandsverhalten eines $145 \text{ \AA}$ dicken Nickelfilms auf Si (111), AT = 340 K , MT = 298 K , ρ des reinen Films: $17,7 \mu\Omega\text{cm}$. Freil: Erstmaliges Auftreten von CO in der Gasphase.



Abb. 41: Widerstandsverhalten eines 190 Å dicken Nickelfilms auf Si (111), AT = 340 K, MT = 298 K, ρ des reinen Films: 14,7 $\mu\Omega\text{cm}$. Pfeil: Erstmaliges Auftreten von CO in der Gasphase.

Doch können diese beiden Modelle das Widerstandsverhalten nicht quantitativ beschreiben /28/.

Nimmt man hingegen an, daß die Elektronen an der Grenzfläche Film/Vakuum der reinen Filme weitgehend spiegelnd gestreut werden, so läßt sich die durch die Gasadsorption hervorgerufene Widerstandserhöhung zwanglos deuten: Durch die zusätzlichen Streuzentren an der Oberfläche werden die Elektronen zunehmend diffus gestreut, was eine weitere Widerstandserhöhung bei dünnen Filmen hervorruft.

Nach der F.S.-Theorie ergibt sich für die Widerstandsänderung /28/:

$$\Delta\rho = K_3 \cdot \rho_0 \cdot l_0 \cdot \frac{n}{d} \quad (20) \quad n: \text{Zahl der adsorbierten Teilchen}$$

$$\text{und } \left. \frac{d(\Delta\rho)}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = K_3 \cdot \rho_0 \cdot l_0 / d \quad (21)$$

Liegen keine planparallelen äußeren Filmbegrenzungsflächen vor, dann sollte die Streuhypothese herangezogen werden /28/:

Mit $Z = n$ ergibt sich ein analoger Ausdruck:

$$\Delta\rho = \rho_0 \cdot l_0 \cdot A \cdot \frac{n}{d} \quad (22) \quad \text{und} \quad \left. \frac{d\Delta\rho}{dn} \right|_{n \rightarrow 0} = A \cdot \rho_0 \cdot l_0 / d \quad (23)$$

Durch Multiplikation mit d wird der Ausdruck $\left. \frac{d\Delta\rho}{dn} \right|_{n \rightarrow 0}$ unabhängig von der Schichtdicke.

In nachfolgender Übersicht sind die für die beiden Filme aus Abb. 40 und 41 gefundenen Anfangssteigerungen zusammen mit einigen Werten aus der Literatur zusammengestellt.

Autor	Schichtdicke	Temp.- Temperatur TT (K)	Meßtemp. MT (K)	$d \cdot \frac{d(\Delta \rho)}{dn} \Big _{n \rightarrow 0}$ $10^{-27} \Omega \text{cm}^4 / \text{Molekül}$
Abb. 40	145	-	298	2,0
Abb. 41	190	-	298	2,3
/113/	250	290	273	1,7
/108/	100	343	273	2,4
/137/	100	343	273	3,1
/111/	100	343	273	3,3
/138/	79 - 114	333	273	1,63
/139/	28 - 115	373	273	1,9

Die in dieser Arbeit gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Die in der Tabelle auftretenden unterschiedlichen Werte können auf verschiedene Versuchsbedingungen (z.B. Aufdampftemperatur) und die Unsicherheit bei der Bestimmung des Geometriefaktors F von Kugelzellen zurückgeführt werden /111/.

Als zweite charakteristische Größe der Widerstandskurve wird die maximale Widerstandsänderung $\Delta \rho_{\max}$ betrachtet.

Die maximale Änderung ergibt sich nach Gl. (4), wenn sich der Reflexionsparameter p um 0.5 ändert, zu:

$$\Delta \rho_{\max} = \frac{K_3}{2} \cdot \frac{\rho_0 \cdot l_0}{d} \quad (24)$$

Mit $K_3 = 3/8$ und dem Wert für $\rho_0 \cdot l_0 = 7,5 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$ (aus Modell des freien Elektronengases berechnet) wird die mit d multiplizierte maximale Änderung $\Delta \rho_{\max}$:

$$d \cdot \Delta \rho_{\max} = 1,4 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$$

mit $K_3 = 0,435$ ergibt sich ein Wert von $1,63 \cdot 10^{-12} \Omega \text{cm}^2$

In nachfolgender Tabelle sind die Abb. 40 und 41 entnommenen Werte und einige Literaturwerte aufgeführt:

Abb. Zitat	Schichtdicke $\frac{\text{Å}}{\text{Å}}$	Temperungs- temp. K	Meßtemp. K	$d \cdot \Delta \rho_{\text{max}} \cdot 10^{-12} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$
40	145	-	298	1,16
41	190	-	298	1,08
/139/	96	373	273	1,12
/139/	81	373	353	1,06
/111/	100	343	273	1,35
/113/	100	373	77	1,25
Theoretischer Wert				1,4
				bzw. 1,63

Die gute Übereinstimmung der eigenen Werte, sowohl für die Anfangssteigung als auch für den Maximalwert $\Delta \rho_{\text{max}}$, mit den für Nickelfilme auf Glas gefundenen Daten ist nicht verwunderlich, denn, wie bereits in Kap. D.3.4 diskutiert, sind Struktur und Ordnungsgrad der Nickelfilme auf geglähten Trägern den hochgetemperten Filmen auf Glas recht ähnlich.

Allerdings wird der theoretische Maximalwert in keinem Fall erreicht, was ohnehin für Nickel nicht zu erwarten ist, denn das Modell des freien Elektronengases, nach dem der theoretische Wert berechnet worden ist, stellt nur eine grobe Näherung dar. Außerdem wird das beim Aufdampfen des Nickelfilms aus der Wendel freigesetzte CO vom Film adsorbiert (siehe auch Kap. D 3.4.), so daß auch bei einem "unbelegten" Film angenommen werden muß, daß ein geringer diffuser Streuanteil der Leitungselektronen bereits vor der beabsichtigten Belegung mit CO vorliegt. Die maximale Änderung des Reflexionsparameters kann dann nur kleiner als 0,5 sein.

Nach jeder 2. Zugabe wird die über dem Nickelfilm befindliche Gasphase mit dem Massenspektrometer analysiert. Das Ergebnis ist recht überraschend:

Bereits ab der 2. Zugabe beträgt der Gesamtdruck der Gasphase etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Torr und steigt bis auf $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr nach der 5. Zugabe. Nach der 2. Zugabe besteht die Gasphase ausschließlich aus Helium. Nach weiteren Zugaben tritt auch ein merklicher Stickstoffgehalt auf.

Die massenspektrometrische Analyse mehrerer Ampullen ergibt stets einen hohen Heliumgehalt und wechselnde geringe Mengen Stickstoff. Offensichtlich diffundiert das Helium während des Abschmelzens der Ampullen von der Abfüllapparatur durch das heiße Glas. Auch durch eine längere Lagerzeit erhöht sich der Heliumgehalt infolge Diffusion. Hingegen kann Stickstoff nur durch mangelnde Sorgfalt beim Abfüllen mit in die Ampullen gelangen, so z.B. durch ungenügendes Entgasen und Ausheizen des als CO-Quelle verwendeten Calciumoxalats.

Der eigentlich interessierende CO-Partialdruck tritt erst nach der 8. bis 9. Zugabe auf (in Abb. 40 und 41 durch einen Pfeil gekennzeichnet). Aus Messungen der Adsorptionswärmen ist bekannt /138/, daß das Widerstandsmaximum bei einer Belegung von etwa $\Theta = 0,5$ auftritt. Danach würde der hier festgestellte CO-Partialdruck in einem Belegungsbereich von $\Theta = 0,6 - 0,8$ (Abb. 40) bzw. $0,77 - 1$ (Abb. 41) erstmalig auftreten, was größenordnungsmäßig mit den Angaben von Papp /139/ übereinstimmt.

Zwar können die in den Ampullen mit enthaltenen Gase He und N_2 die Adsorption des CO auf Nickel bei Raumtemperatur nicht beeinflussen, doch wirkt sich ein derartig hoher Gesamtdruck bereits nach der 2. Zugabe bei verschiedenen Meßverfahren, besonders jedoch bei der Messung der Oberflächenpotentialänderung $\Delta\phi$ nach der Methode der raumladungsbegrenzten Diode sehr nachteilig aus. Durch den hohen Gasdruck ändert sich fortlaufend infolge Abkühlung der heißen Kathode durch auftreffende Gasteilchen geringfügig die Kathodentemperatur, was eine beträchtliche Änderung des Diodenstroms zur Folge hat. Daher verlaufen die Diodenkennlinien nicht parallel und weisen einen unterschiedlichen Sättigungsstrom auf. Dies führt insbesondere in Anbetracht der kleinen verfügbaren Filmoberfläche zu solch großen Ungenauigkeiten, daß im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine quantitative Ermittlung der $\Delta\phi$ -Werte verzichtet worden ist.

Die hier beschriebenen Nickelfilme weisen beide eine polykristalline Struktur auf, so daß auch bezüglich der Änderung des Oberflächenpotentials keine großen Abweichungen gegenüber dem bekannten Verhalten der auf Glas aufgedampften Filme zu erwarten ist. Um tatsächlich das Verhalten einkristalliner Nickelfilme studieren zu können, muß zunächst ein Herstellungsverfahren erarbeitet werden, das ähnlich geordnete Strukturen für Nickel liefert, wie sie bereits für Kupfer, Silber und Gold erzielt werden können. Derartige Unter-

suchungen mit dotierten Siliziumträgern sind, wie bereits kurz erwähnt, in Vorbereitung.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands reiner Kupfer-, Silber-, Gold-, Nickel- und Palladiumfilme untersucht und die Widerstandsänderung von möglichst gut geordneten Nickelfilmen bei fortschreitender Belegung mit CO gemessen. Alle Metallfilme wurden auf Siliziumeinkristalle als Unterlage aufgedampft.

Durch unterschiedliche Vorbehandlung der Siliziumeinkristalle vor dem Aufdampfen und durch einen erhöhten Festgasdruck während des Aufdampfens lassen sich sowohl einkristallähnliche als auch stärker gestörte, polykristalline Strukturen herstellen.

Wichtigstes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist, daß ungestörte Kupfer- und Silberfilme hergestellt werden konnten, die bereits bei etwa $250 \text{ \AA}$, also bei Schichtdicken deutlich unterhalb der mittleren freien Weglänge, etwa den Widerstand des kompakten Materials erreichen. Dieses Verhalten widerlegt die Annahme einer völlig diffusen Elektronenstreuung an den äußeren Filmoberflächen, wie sie in der Literatur nahezu ausschließlich vertreten wird.

Goldfilme weisen bei Schichtdicken, die der mittleren freien Weglänge entsprechen, einen gegenüber dem kompakten Material noch stärker erhöhten Restwiderstand auf. Hier muß die bereits bei Raumtemperatur mögliche Siliziumdiffusion in das Goldgitter berücksichtigt werden. Nickel- und Palladiumfilme schließlich bauen während des Aufdampfens das im Restgas stets vorhandene CO ins Metallgitter ein, was zu einer zusätzlichen Widerstandserhöhung führt.

Ist die Filmstruktur durch Aufdampfen auf ungeheizte Träger oder bei schlechtem Druck stark gestört, so zeigen die Filme auch noch bei $2000 \text{ \AA}$ eine Schichtdickenabhängigkeit mit deutlich überhöhten Restwiderständen.

Die Auswertung erfolgt sowohl mit Hilfe der Weglängentheorie von Fuchs und Sondheimer als auch mit Hilfe der Streuhypothese. Die gemäß diesen theoretischen Ansätzen aus den gemessenen Widerstandskurven entnommenen charakteristischen Parameter $(ZA + Z^+A^+)_{\text{O}}$ bzw. $(1-p)_{\text{O}}$ und ρ_{O} lassen sich eindeutig unter dem Gesichtspunkt von Struktur und Ordnungsgrad des jeweiligen Metallfilms diskutieren.

In einigen Fällen, insbesondere bei den bei $5 \cdot 10^{-6}$ Torr (Luft) aufgedampften Kupferfilmen, ist die Filmstruktur so stark gestört, daß eine Anwendung nur noch mit Hilfe der Streuhypothese erfolgen kann. Eine Auswertung der Weglängentheorie führt dann zu Widersprüchen (negative p-Werte).

Alle untersuchten Metallfilme zeigen, je nach Metall und Ordnungsgrad unterschiedlich ausgeprägt, bei Schichtdicken unterhalb 250 Å im Vergleich mit der berechneten Schichtdickenabhängigkeit zu hohe Widerstandswerte. Es wird versucht, diese Abweichungen auf die makroskopische Rauigkeit zurückzuführen. Dabei zeigt sich, daß nur das Rauigkeitsmodell, dem die Annahme würfelförmiger Kristallite zu Grunde liegt, die Meßpunkte befriedigend zu beschreiben vermag.

Weitere Hinweise auf die Filmstruktur liefern der Anfangsanstieg des Widerstands zu Beginn des Aufdampfens und der steile Widerstandsabfall bei der Bildung der ersten zusammenhängenden Schicht. Epitaktische Filme wachsen wesentlich eher zusammen als polykristalline Filme. Dagegen ist der Anfangsanstieg des Widerstands bei polykristallinen Filmen größer.

Die bei der Belegung mit CO zu beobachtende Widerstandserhöhung der Nickelfilme kann ebenfalls zwanglos mit einem der Streuhypothese analogen Streuansatz beschrieben werden. Gravierende Änderung gegenüber dem Verhalten der Nickelfilme, die auf Glasträgern aufgedampft wurden, treten allerdings nicht auf.

6. Literaturverzeichnis

1. G. Wedler
"Adsorption", Verlag Chemie, Weinheim (1970)
2. A.H. Wilson
"The Theory of Metals", Cambridge University Press (1953)
3. N.F. Mott und H. Jones
"The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Dover Publ., New York (1958)
4. D.B. Tanner und D.C. Larson
Phys. Rev. 166, 652 (1968)
5. K.L. Chopra
Phys. Lett. 15, 21 (1965)
6. J.T. Jacobs, R.C. Birtcher und R.N. Peacock
J. Vacuum Sci. Technol. 7, 339 (1970)
7. F. Savornin
Symp. Elect. Magnetic Properties of Thin Metallic Layers, Louvain, (1961) S. 69
8. J. Gouault
J. de Physique 28, 931 (1967)
9. H. Reichenberger, G. Wedler, H. Wenzel, P. Wissmann und C. Wölfling
Ber. Bunsenges. Chem. 75, 1033 (1971)
10. A. Colombani und G. Goureaux
"Structure and Properties of Thin Films", Wiley, New York (1959)
S. 393
11. A. Kinbara und K. Ueki
Thin Solid Films 12, 63 (1972)
12. W. Cirkler
Z. Physik 147, 481 (1957)
13. K.L. Chopra
Phys. Rev. 155, 660 (1967)
14. K. Forsval und J. Holwech
Phil. Mag. 9, 435 (1964)
15. P. Cotti, J.L. Olsen, J.G. Damit und M. Kreitmann
Cryogenics 4, 45 (1964)

16. P. Cotti
Phys. Lett. 4, 114 (1963)
17. T.J. Coutts
Thin Solid Films 7, 77 (1971)
18. D.C. Larson (in G. Hass und R.E. Thun eds.)
Physics of Thin Films Vol. 6, Academic Press New York,
(1971) S. 81
19. H. Mayer
"Physik dünner Schichten", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft,
Stuttgart Bd. II, (1955), S. 178
20. A.C. Tickle
"Thin Film Transistors", Wiley, New York (1969), S. 121
21. J. Maissel und R. Glang
"Handbook of Thin Film Technology", Mc Graw Hill, New York,
(1970)
22. K. Fuchs
Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 100 (1938)
23. E.H. Sondheimer
Adv. Physics 1, 1 (1952)
24. G. Wedler, F.J. Bröcker, H.G. Kock und C. Wölfling
(in H. Mayer und R. Niedermayer eds.)
"Grundprobleme der Physik dünner Schichten", Intern. Symposium
Clausthal - Göttingen 1964, Vandenhoeck und Ruprecht Verlag
(1965) S. 566
25. K.L. Chopra
"Thin Film Phenomena", Mc Graw Hill, New York (1969), S. 344
26. H.E. Bennett und J.M. Bennett (in F. Abeles ed.)
"Optical Properties and Electronic Structure of Metals and
Alloys", North Holland Publishing Comp., Amsterdam (1966),
S. 175
27. H.E. Bennett, J.M. Bennett, E.J. Ashley und R.J. Motyka
Phys. Rev. 165, 755 (1967)
28. P. Wissmann in:
Springer Tracts in Modern Physics Bd. 77, Springer Verlag
Berlin (1975)

29. J.P. Chauvineau, P. Croce, G. Devant und M.F. Verhaeghe
J. Vac. Sci. Technol. 6, 776 (1969)
30. P. Rudolf
Diplomarbeit, Universität Erlangen (1972)
31. S. Ritz
Dissertation, Universität Erlangen (1975)
32. J. Pritchard und F.C. Tompkins
Trans Farad. Soc. 56, 540 (1960)
33. P.M. Gundry und F.C. Tompkins in (R.B. Anderson ed.)
"Experimental Methods in Catalytic Research" Academic Press
New York (1968) S. 100
34. G. Sauerbrey
Z. Physik 155, 206 (1959)
35. K.H. Berndt
J. Vac. Sci. Technol. 8, 5 (1971)
36. M.P. Lostis
J. Phys. Radium 20, 25 (1959)
37. C.C. Chang
Surf. Sci. 23, 283 (1970)
38. W. Espe
"Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik" Bd. II,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften (1961)
39. J. Feder
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1974)
40. M. Hansen
"Constitution of Binary Alloys", Mc Graw Hill, New York
(1958)
41. G. Schwarzenbach
"Die komplexometrische Titration" in:
Die chemische Analyse Bd. 45, Verlag Ferdinand Enke,
Stuttgart (1957)
42. R. Pribil
"Komplexone in der chemischen Analyse",
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1961)

43. F.D. Snell und C.T. Snell
"Colorimetric Methods of Analysis" Bd. II, New York
(1949)
44. H. Fischer
Angew. Ch. 42, 1025 (1928)
45. H. Fischer und G. Leopoldi
Angew. Ch. 47, 90 (1934)
46. G. Iwantscheff
"Das Dithizom und seine Anwendung in der Mikro- und Spuren-
analyse", Verlag Chemie, Weinheim (1972), S. 105
47. J. Stone
Phys. Rev. 6, 1 (1898)
48. J.J. Thomson
Proc. Cambridge Phil. Soc. 11, 120 (1901)
49. D.S. Cambell (in J.C. Anderson ed.)
"The Use of Thin Films in Physical Investigation",
Academic Press, New York (1966) S. 299
50. M.S.P. Lucas
J. Appl. Phys. 36, 1632 (1965)
51. A.A. Cottey
Thin Solid Films 1, 297 (1968)
52. G. Brändli und P. Cotti
Helv. Phys. Acta 38, 801 (1965)
53. J.E. Parrott
Proc. Phys. Soc. 85, 1143 (1965)
54. A.P. Friedmann und S. König
IBM J. Res. Dev. 4, 158 (1965)
55. J.M. Ziman
"Electrons and Phonons", Clarendon Press, Oxford (1962)
56. S.B. Soffer
J. Appl. Phys. 38, 1710 (1967)
57. B. Rodewald und J. Appel
Surf. Sci. 49, 21 (1975)
58. A.F. Mayadas und M. Shatzkes
Phys. Rev. B 1, 1382 (1970)

59. A.F. Mayadas, M. Shatzkes und J.F. Janak
Appl. Phys. Letters 14, 345 (1969)
60. P. Wissmann
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 71, 394 (1970)
61. A. Seeger (in S. Flügge ed.):
Handbook of Physics Vol. 7, Springer Verlag Berlin
(1955)
62. P. Wissmann
Thin Solid Films 5, 329 (1970)
63. Y. Namba
Jap. Journ. Appl. Phys. 9, 1326 (1970)
64. S.H. Reichmann und C.D'Antonio
Thin Films 1, 183 (1968)
65. M. Adamov, B. Perovic und T. Nenadovic
Thin Solid Films 24, 89 (1974)
66. P. Wissmann
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1967)
67. P. Lindner
Dissertation, Universität Erlangen 1970
68. A.F. Mayadas, R. Feder und R. Rosenberg
J. Vac. Sci. Techn. 6, 690 (1969)
69. P. Wissmann und Y. Summa
Vakuum-Technik 22, 116 (1973)
70. H. Baer
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1972)
71. T.W. Hickmott
J. Appl. Phys. 31, 128 (1960)
72. W.H. Huber
Le Vide 21, 202 (1966)
73. H.J. Singleton
J. Vac. Sci. Techn. 3, 354 (1966)
74. H. Geiger
Diplomarbeit, Universität Erlangen (1975)

75. H. Sugawara, T. Nagano, K. Uozumi und A. Kinbara
Thin Solid Films 14, 349 (1972)
76. J. Gouault
J. de Physique 28, 931 (1967)
77. F.W. Reynolds und G.R. Stilwell
Phys. Rev. 88, 418 (1953)
78. H.G. Kock
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1967)
79. G. Wedler und W. Wiebauer
Thin Solid Films 28, 65 (1975)
80. K.L. Chopra und S.K. Bahl
J. Appl. Phys. 38, 3607 (1967)
81. P. Wissmann
Thin Solid Films 13, 189 (1972)
82. R. Suhrmann und H. Schnackenberg
Z. Physik 119, 287 (1942)
83. C. Wölfling
Diplomarbeit, Technische Hochschule Hannover (1964)
84. H. Poppa
J. Appl. Phys. 38, 3883 (1967)
85. J.P. Hirth und K.L. McDonald (in G. Hass und R. Thun eds.)
"Physics of Thin Films", Academic Press, New York (1967) S.97
86. H. Hubin und J. Gouault
Thin Solid Films 24, 311 (1974)
87. D.C. Larson und B.T. Boiko
Appl. Phys. Lett. 5, 155 (1964)
88. V.P. Duggal und V.P. Nagpal
Appl. Phys. Lett. 13, 206 (1968)
89. W. Fischer
in Vorbereitung
90. D.G. Worden und G.C. Danielson
J. Phys. Chem. Solids 6, 89 (1958)
91. H. Mayer, R. Nossek und H. Thomas
J. Phys. Radium 17, 204 (1956)

92. R. Nossek
Z. Physik 142, 321 (1955)
93. A.v. Bassewitz und E.N. Mitchell
Phys. Rev. 182, 712 (1969)
94. P.G. Hall
Surf. Sci. 36, 810 (1973)
95. G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta und E. Perroni
Surf. Sci. 43, 230 (1974) und 52, 542 (1975)
96. W. Fischer und P. Wissmann
Z. Naturforschung 31a, 183 (1976)
97. H. Geiger
in Vorbereitung
98. K.L. Chopra und L.C. Bobb
Acta Metallurgica 12, 807 (1964)
99. K.L. Chopra, L.C. Bobb und M.H. Francombe
J. Appl. Phys. 34, 1699 (1963)
100. J.P. Chauvineau und C. Pariset
Surf. Sci. 36, 155 (1973)
101. A.v. Bassewitz
Z. Physik 201, 350 (1967)
102. M.S.P. Lucas
Thin Solid Films 2, 337 (1968)
103. A.E. Ennos
British J. Appl. Phys. 8, 113 (1957)
104. B.D. Vouong
J. de Physique 24, 1071 (1963)
105. E. Krampp
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1966)
106. H. Kadereit
Thin Solid Films 1, 109 (1967)
107. E.J. Gilham, J.S. Preston und B.E. Williams
Phil. Mag. 46, 1051 (1955)
108. a) H. Reichenberger
Dissertation, Universität Erlangen

- b) G. Wedler, H. Reichenberger und H. Wenzel
Z. Naturforschung 26 a, 1444 (1971) und 26 a, 1452 (1971)
109. K. Eyrich
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1973)
110. C. Wölfling
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1967)
111. G. Wedler und M. Fouad
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 40, 12 (1964)
112. H. Wenzel
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1968)
113. P. Wissmann
Habilitationsschrift, Universität Erlangen (1972)
114. J.S. Hirschhorn
J. Phys. Chem. Solids 23, 1821 (1962)
115. R.G. Meyers
Dissertation, Case Institute of Technology, Michigan (1964)
116. E.C. Crittenden und R.W. Hoffmann
J. Phys. Radium 17, 220 (1956)
117. J. Le Bas
Comptes rendus 267, Serie B, 262, (1968)
118. F.J. Bröcker
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1966)
119. R. Suhrmann, R. Gerdes und G. Wedler
Z. Naturforschung 18a, 1208 (1963)
120. P. Wissmann
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1967)
121. W. Köster und W. Gmöhling
Z. Metallkunde 52, 713 (1961)
122. M. Ritter
Dissertation, Universität Erlangen (1976)
123. H. Betz
private Mitteilung
124. M. Fouad
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1963)

125. G. Wedler und P. Wissmann
Z. Naturforschung 23a, 1537 (1968)
126. J.R. Anderson und B.G. Baker
J. Phys. Chem. 66, 482 (1962)
127. R.A. Sigsbee und G.M. Pound
Advan. Coll. Interf. Sci. 1, 335 (1967)
128. C.A. Neugebauer in (L.I. Maissel und R. Glang eds.)
"Handbook of Thin Film Technology", Mc Graw Hill, New York
(1970), Kap. 8
129. E. Bauer und H. Poppa
Thin Solid Films 12, 167 (1972)
130. K.L. Chopra und M.R. Randlett
J. Appl. Phys. 39, 1874 (1968)
131. R. Aziz und G.D. Scott
Can. J. Phys. 34, 73 (1956)
132. W. Fischer
Private Mitteilung
133. H. Wenzel
Dissertation, Technische Hochschule Hannover (1968)
134. R. Suhrmann, H.J. Heyne und G. Wedler
J. Catalysis 1, 208 (1962)
135. R. Suhrmann
Ber. Bunsenges. phys. Chem. (Frankfurt) 60, 804 (1956)
136. W.M.H. Sachtler und G.I.H. Dorgelo
Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 25, 69 (1960)
137. G. Wedler und P. Wissmann
Surf. Sci. 26, 389 (1971)
138. G. Schroll
Dissertation, Universität Erlangen (1972)
139. H. Papp
Dissertation, Universität Erlangen (1972)

Lebenslauf

10.6.1947 geboren als Sohn des Textilkaufmanns Ernst Rudolf und seiner Ehefrau Isolde geb. Gottstein in Alerheim, Krs. Nördlingen (Bayern)

1953 - 1957 Besuch der Volksschule in Gladbeck/Westfalen

1957 - 1966 Besuch des Städtischen Gymnasiums Gladbeck

März 1966 Reifeprüfung am sprachlichen Zweig des Städt. Gymnasiums

April 1966 Beginn des Chemiestudiums an der Technischen Hochschule Hannover

Juni 1968 Diplomvorprüfung

Mai 1970 Fortsetzung des Chemiestudiums an der Universität Erlangen-Nürnberg

Oktober 1971 Mündliche Diplomhauptprüfung

November 1971 - September 1972 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. P. Wißmann

November 1972 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie II unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. P. Wißmann

ab Januar 1973 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hugi, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nahe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990